Über die Dimerisierung von Sulfenen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Rudolf Mohl
aus Gleiwitz

1970

Über die Dimerisierung von Sulfenen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans-Rudolf Mohl
aus Gleiwitz

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1970

Dekan: Professor Dr. W. Rüdorff

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Opitz

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Opitz am Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.
Für die wertvollen Ratschläge und für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich Herrn Professor Dr. G. Opitz sehr herzlich.
Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, bin ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie für die Aufnahme von Spektren durch seine massenspektroskopische Abteilung zu großem Dank verpflichtet.
Herrn G. Stephan und Herrn K. Rieth danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.
Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor R. Mayer (Dresden) für die Überlassung von 2.2,4.4-Bis-pentamethylen-1.3-dithietan und Herrn Professor B. Braillon (Caen) für ^{13}C-Resonanz-Messungen am Disulfen.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung

II Aufgabe der eigenen Arbeit

III Ergebnisse der eigenen Arbeit

A. Reaktionen von Benzoylmethansulfochlorid ohne Abfänger
1. Mit überschüssigem Triäthylamin
2. Mit stöchiometrischer Menge Triäthylamin
3. Mit Äthyldiisopropylamin

B. Sublimationsreaktionen, Darstellung von 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid
1. Sublimation des Sulfonats (VI)
2. Sublimation des Enolsultons (I und V)
3. Wie kommt es zur Bildung des 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxids (X)

C. Bildung des Enolsultons aus Benzoylmethansulfochlorid und Trialkylaminen - Versuch eines Reaktionsschemas

D. Disulfen
1. Zur Darstellung eines dimeren Sulfens mit Vierring-Struktur
2. Darstellung des Disulfens
3. Mechanismus der Disulfen-Bildung
4. Chemisches und physikalisches Verhalten des Disulfens

E. Versuche zur Darstellung substituierter Disulfene
1. Äthansulfochlorid
2. β-Phenyläthansulfochlorid
3. Phenyl-methansulfochlorid und p-Nitrophenyl-methansulfochlorid
4. Chlormethansulfochlorid

F. Reaktionen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern 65

IV. Zusammenfassung 77

V. Beschreibung der Versuche 79

A. Darstellung der Ausgangsprodukte 79

B. Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen ohne Abfänger 80

C. Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen (1:1) und Abfängern Filtratversuche 83

D. Sublimation von Enolsulton-Salz (V), Enolsulton (I) und Sulfonat (VI), Darstellung von 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid (X) 87

E. Reaktionen des Benzoylmethansulfochlorids mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern 88

F. Umsetzungen von Mesylchlorid mit Trialkylaminen, Darstellung von Disulfen 94

G. Reaktionen des Disulfens und Darstellung von Derivaten des Disulfens (XIII) 98

H. Substituierte Methansulfochloride 101

1. Äthansulfochlorid 101

2. β-Phenyläthansulfochlorid 102

3. Phenyl-methansulfochlorid 103

4. p-Nitrophenyl-methansulfochlorid 103

5. Chlormethansulfochlorid 103

VI. Literaturverzeichnis 106

I. Einleitung

Die sehr reaktiven Sulfene[96,98] können sowohl aus Sulfonylhalogeniden mittels tertiärer Amine[28,84], als auch aus den entsprechenden Diazoverbindungen mit Schwefeldioxid[13,30,31,32,35,50,52,75,81,85] erzeugt werden.

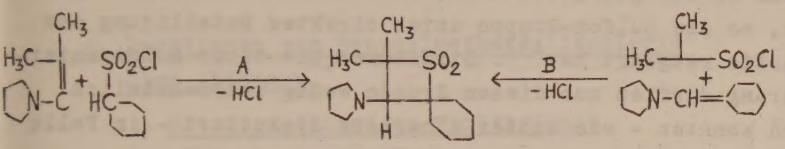
$$R\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}Hal \xrightarrow[-AlK_3N\cdot HHal]{+NAlk_3} [R\text{-}CH{=}SO_2] \xleftarrow[-N_2]{+SO_2} R\text{-}CH{=}N_2$$

Es ist bis heute nicht gelungen, ein Sulfen in Substanz[49] zu isolieren oder direkt nachzuweisen. Auch die von ZINCKE und BRUNE[100] geäußerte Vermutung, ein Polysulfen gefunden zu haben, erwies sich bei gewissenhafter Nacharbeit[25,55] als nicht haltbar. Erst 1966 ist durch die Arbeiten von OPITZ und BÜCHER[12,57] das kristalline Trimethylaminaddukt des Mesylsulfens $CH_3SO_2\overset{\ominus}{C}H\text{-}SO_2\text{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ bekannt geworden. Es ergibt mit Abfängern[12] die selben Umsetzungsprodukte, die auch aus Mesylmesylchlorid[97] erhalten werden.

Daß bei der Sulfenbildung zunächst Trialkylammoniumsalze der Sulfonylchloride[23,40] gebildet werden ist wenig wahrscheinlich, denn die Umsetzung mit deuteriertem Äthanol ergibt ausschließlich monodeuterierte Sulfonsäureester[42,43,89,90]. Die oft beobachtete Bildung von Olefinen[44,50,63,91] ist das Ergebnis sog. Ramberg-Bäcklund-Reaktionen[74] und hat mit einem Carben-Mechanismus[40,98] nichts zu tun. Solche Olefine können auch über eine modifizierte Wittig-Reaktion[34,54] gewonnen werden.

Ein indirekter Beweis für intermediär gebildete Sulfene sind die zahlreichen Cycloadditionsprodukte mit Enaminen[2,9,15,22,46,56,59,63,67,68,69,70,82,83,92,97,99], Ketenacetalen[9,26,27,61,86,88,91,93], Ketenaminalen[26,27,61,62,93], Keten-O,N-acetalen[26,27], Carbonylverbindungen vom Chloral-Typ[10], β-Aminovinyl-Ketonen[68,80], Dienaminen[64,70,80] und Vinyl-

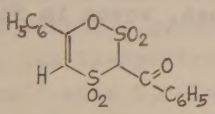
äthern[60], die teilweise durch "Synthesen über Kreuz"[46]



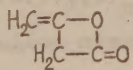
gesichert sind[59]. Die Umsetzung mit Inaminen liefert ungesättigte Vierringsulfone[47,77,87].

Setzt man, wie dies FUSCO, ROSSI und MAIORANA[24] zuerst getan haben, Benzoylmethansulfochlorid mit Triäthylamin in Chloroform um, so erhält man ein recht eigentümliches, von bisher bekannten Reaktionsschemen nicht zu erwartendes Sechsring-Sulton(I), das bei Amin-Überschuß als Salz(V) in ca. 25% Ausbeute anfällt.

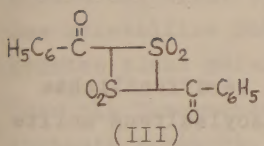
Es könnte die Vermutung aufkommen, daß das Enol-Sulton(I) das Ergebnis einer spontanen Dimerisierung zweier Benzoylsulfene im Sinne einer 4+2-Cycloaddition sei, sozusagen ein spezielles, unsymmetrisches dimeres Sulfen, das wir in etwa vergleichen könnten mit der Struktur des Diketens(II).



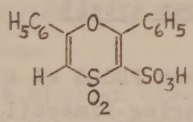
(I)



(II)

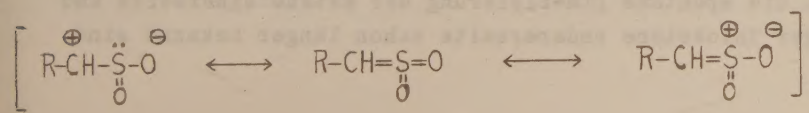


(III)



(IV)

Das isomere Vierring-Dimere(III) als Alternativstruktur konnte, ebenso wie die Formulierung als freie Sulfonsäure(IV), nach den physikalischen Daten ausgeschlossen werden. Selbstverständlich könnte man geneigt sein, die Analogie zum Keten noch weiter zu treiben, indem man auch dem Sulfen einen gewissen "Kumulencharakter" zuschreibt



doch sind in der gesamten Sulfen-Literatur kaum Beispiele bekannt, wo die Sulfon-Gruppe unter direkter Beteiligung des Sauerstoffs reagiert hat[45]. Strukturen mit einer Sulfinestergruppierung dürften aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich sein und konnten - wie später eingehend diskutiert - im Fall des einfachsten Disulfens ausgeschlossen werden.

Läßt man die eben aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten einmal ganz außer Acht, dann bestehen trotzdem berechtigte Bedenken die Dimerisierung des Benzoylsulfens mit der Dimerisierung von Ketenen[33], von Thioketonen[102] oder mit einer echten DIELS-ALDER-Reaktion[79] zu vergleichen. Hier handelt es sich im Gegensatz zu den Sulfenen immer um Reaktionen zwischen Partnern, die als "Monomere" in reiner Form existent und aufklärt sind und in bekannten Konzentrationen zur Umsetzung gebracht werden können.

Eine prinzipielle Schwierigkeit, in gezielter Weise zu einem dimeren Sulfen zu gelangen, besteht darin, daß man gezwungen ist, Sulfene 'in situ' zu erzeugen, was reichlich Anlaß gibt zu einer Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten, Bildung von Episulfonen, Olefinen und Sultonen[10,23,64], aber auch von Sulfenaddukten[12,57,58] und dimeren Sulfenen, wovon im Folgenden die Rede sein soll.

II. Aufgabe der eigenen Arbeit

Im Hinblick auf die von FUSCO et al[24] 1965 veröffentlichte Arbeit über das Sechsring-Dimere(I) des Benzoylsulfens sollte versucht werden, zu klären, wie es zur Bildung des Sechsring-Sultons kommt und wie Benzoylsulfen in Gegenwart von Abfänger reagiert.

Das Hauptinteresse jedoch galt der Frage, ob es bei geeigneter Wahl der Sulfochloride und der Reaktionsbedinungen möglich ist, dimere Sulfene mit Vierringstruktur darzustellen, zumal die spontane Dimerisierung der Ketene einerseits und einiger Thioketone andererseits schon länger bekannt sind.

III. Ergebnisse der eigenen Arbeit

A. Reaktionen von Benzoylmethansulfochlorid ohne Abfänger.+

1. Mit überschüssigem Triäthylamin

a) In Acetonitril

In wesentlich höherer Ausbeute (58%, gegenüber 25% in Chloroform) erhält man das Enolsulton-Salz(V), wenn Benzoylmethansulfochlorid mit der doppeltmolaren Menge TÄA in Acetonitril umgesetzt wird. Bei Wasserzugabe zum ausreagierten Ansatz fällt (V) als schmelzpunktsreines Kristallisat an.

Bei der vollständigen Aufarbeitung des Ansatzes erhält man neben Enolsulton-Salz ein braunes Öl, das nicht kristallisierte.

Beim Versuch, durch säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxid bzw. Silicagel das Öl zu reinigen oder bestimmte Produkte zu isolieren, konnte praktisch kein Trenneffekt erzielt werden, wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das auf die Säule gegebene Öl während der Chromatographie weiterreagierte.

Bei der Vakuumdestillation des braunen Öls konnte eine gelbe, ölige Fraktion gewonnen werden, die bei 45-48°/0,2mm Hg überging. Das IR-Spektrum zeigt neben der Carbonylbande bei 1690cm^{-1} eine C,C-Doppelbindung bei 1670 und schwache Sulfonbanden bei 1320, 1177 und 1150cm^{-1}. Sublimationsprodukte wie das kristalline Dibenzoyläthylen $C_6H_5COCH{=}CHCOC_6H_5$ (Schmp.109°) konnten nicht gefunden werden.

Über die Zusammensetzung des braunen Öls, das 40% der Gesamtausbeute ausmacht, läßt sich daher nichts Sicheres sagen, es

---

+ Es werden gelegentlich folgende Abkürzungen verwendet:

TÄA = NEt_3 = Triäthylamin

ÄDA = Äthyldiisopropylamin

THF = Tetrahydrofuran

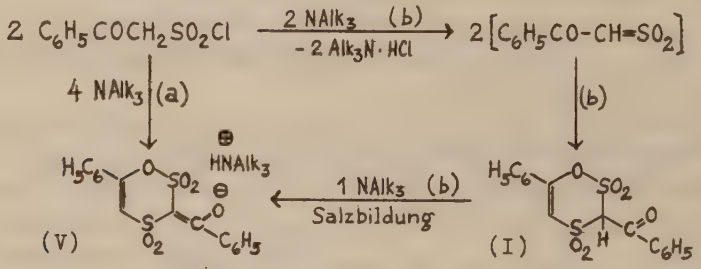
dürfte jedoch größtenteils aus ungesättigten Sulfonen beste
Ein Vierring-Dimeres des Benzoylsulfens(III) konnte auch be
gewissenhafter Aufarbeitung des braunen Öls nicht aufgefund
werden.

b) In Tetrahydrofuran

Auch bei der Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid mit
2 Molen Triäthylamin in THF erhält man das Salz des Enolsul
tons(V) in beinahe 60% Ausbeute neben einem braunen Öl, das
im wesentlichen identisch sein dürfte mit dem in Acetonitri
gebildeten öligen Anteil.

Es sieht demnach ganz so aus, als ob zwischen Acetonitril u
Tetrahydrofuran als Lösungsmittel weder ein gradueller noch
prinzipieller Unterschied bestünde, was jedoch durch später
Versuche widerlegt werden konnte.

Geht man von der einfachen Überlegung aus, daß (V) lediglic
durch Salzbildung aus (I) hervorgeht (wofür, bezogen auf ei
gesetztes Sulfochlorid, 1/2 Mol Amin benötigt würde), dann
müßte gefordert werden, daß (I) in ebenso hoher Ausbeute en
stehen sollte, wenn Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkyl-
amin im molaren Verhältnis 1:1 (2 Sulfochlorid/2 Amin) umge
setzt wird.



Überraschenderweise konnten die Experimente diese Vermutung
nicht bestätigen. So lieferte die Reaktion in THF als Lösun
mittel bestenfalls 2%, in Acetonitril kaum 10% Enolsulton(I)

Auch wenn man die im Vergleich zum Salz(V) geringere Kristallisationstendenz von (I) in Rechnung zieht, ist die große Diskrepanz in den Ausbeuten - wenn einmal der direkte Weg a), das anderemal der Umweg b) eingeschlagen wird - doch nicht zu übersehen.

Dieser experimentelle Sachverhalt zwingt zu der Annahme, daß die "Aminbilanz" gestört sein muß, sodaß es in THF praktisch überhaupt nicht, in CH_3CN nur in bescheidenem Maße zur Ausbildung des Sechsring-Sultons kommt, wenn das eliminierende tertiäre Amin nicht im Überschuß eingesetzt wird. Andererseits entsteht schon bei kleinem Aminüberschuß deutlich nachweisbar Enolsulton-Salz, und das Auftreten geringster Mengen an (V) erwies sich immer wieder als eindeutiges Indiz dafür, daß das Sulfochlorid-Amin-Verhältnis nicht exakt 1:1 eingestellt, sondern geringfügig überschritten wurde.

Es erhebt sich die Frage, wieso es bei 1:1-Ansätzen nicht zur Ausbildung des Sultons(I) kommt, mit anderen Worten, ob in diesen Lösungen eventuell Vorstufen des cyclischen Sultons zu finden wären.

Einen ersten Anhaltspunkt dafür lieferte ein mißglückter Cycloadditionsversuch mit Cyclopentadien, der mit stöchiometrischer Menge TAA in Tetrahydrofuran durchgeführt wurde. Durch Extraktion des öligen Rohprodukts mit Methanol/Petroläther konnte eine geringe Menge eines bislang unbekannten, kristallinen Produkts gewonnen werden, dessen IR-Spektrum eindeutig auf ein Sulfonat schließen ließ. Es lag nahe, die Bildung dieses Sulfonats auf unabsichtlich eingeschleppte Feuchtigkeit zurückzuführen, was mit weiteren Versuchen belegt werden sollte.

2. Mit stöchiometrischer Menge Triäthylamin

a) In THF als Lösungsmittel

Nun wurde zu einem ausreagierten 1:1-Ansatz von Benzoylmethansulfochlorid und TAA in THF, nachdem gebildetes TAA-Hydrochlorid (65%) abgetrennt war, absichtlich die berechnete

Menge Wasser und, zwecks Salzbildung, weiteres Triäthylamin gegeben. Hierbei entstand ein zweiter Anteil an Hydrochlori (35%), der abfiltriert wurde. Aus dem eingeengten Filtrat konnten in der Tat 39,4% des erwarteten Sulfonats (VI) isoliert werden.

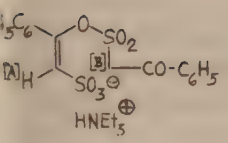
Es ist wesentlich zu bemerken, daß bei der weiteren Aufarbe tung, auch nicht spurenweise, Enolsulton-Salz(V) gefunden w den konnte, was eindeutig darauf schließen läßt, daß weder noch nach der Wasserzugabe Enolsulton(I) vorgelegen haben k Das Sulfonat(VI), dessen Struktur im folgenden diskutiert wird, muß aus einer Vorstufe des Enolsultons gebildet worde sein.

Das IR-Spektrum von (VI) (Abb.1 ,S.28) zeigt eine typische Carbonylbande bei 1680cm^{-1}, eine breite, für Sulfonate typi Absorption bei 1250cm^{-1}, SO_2-Banden bei 1320 bzw. 1145cm^{-1} und eine bei Sulfonaten immer wiederkehrende Absorption bei 1050cm^{-1}, die dem SO_3^- zugeordnet wird. Ein "Trog" bei 2700 spricht für das Vorhandensein von NH-Schwingungen.

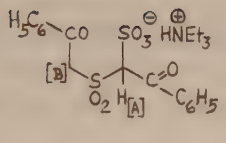
Das IR-Spektrum ist nicht identisch mit dem Spektrum des Sulfonats, das, zu Vergleichszwecken, durch Hydrolyse des Benzoylmethansulfochlorids und Salzbildung mit TÄA dargeste wurde.

Das NMR-Spektrum (Abb.2 ,S.28) (in $CDCl_3$) läßt sofort erken daß auf 10 aromatische Protonen, die bei τ = 1.75-2.75 ersch nen, nur ein Mol TÄA kommt, das selbe Verhältnis, das vom Enolsulton-Salz schon bekannt war. Die α-Methylene des Tri äthylamins bilden ein Quartett bei τ = 6.88 (Ammonium-Stick stoff!, J = 7Hz), die Methylgruppen ein Triplett bei τ = 8. (J = 7Hz). Bei relativ tiefem Feld (τ = 3.26) ist als schar Singulett das Signal eines einzelnen "aciden" Protons zu fi den, das aber mit D_2O ebensowenig austauscht, wie das "Pseu Quartett" bei τ = 4.55 (J_{gem} = 25Hz), das zwei nicht äquivalenten geminalen Protonen zugeschrieben werden muß.

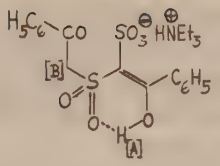
Von der Analyse ($C_{22}H_{29}NO_7S_2$) ausgehend, können für (VI) di folgenden Strukturen zur Diskussion gestellt werden:



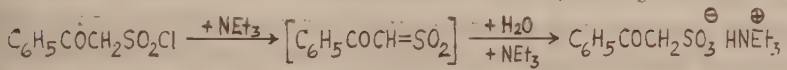
(VI)



(VIa)



(VIb)



VIa) bzw. (VIb) wäre, grob gesprochen, das Hydrolyseprodukt iner C-Acylierung des Benzoylsulfens, (VI) könnte durch Hydro-lyse eines O-Acylierungsprodukts des Benzoylsulfens entstan-en sein. Darauf soll später im Zusammenhang eingegangen werden.

Das IR-Spektrum des Sulfonats allein gestattet keine sichere Entscheidung zugunsten einer der angeführten Strukturen: Das Auftreten einer Carbonylbande ist bei allen drei Strukturen gerechtfertigt, doch würde das Fehlen einer auffallend starken Aromatenschwingung, die bei ähnlichen Systemen mit der Grup-pierung C_6H_5-C=CH-SO_2- immer in Erscheinung trat, mehr für das -Acylierungsprodukt (VI,a oder b) sprechen. Eine OH-Bande, wie sie bei einer H-Brücken-Bindung in (VIb) (vom enolisierten Keton zum Sulfon-Sauerstoff) gefordert werden müßte, ist im IR-Spektrum nicht zu erkennen.

Ein prinzipieller Unterschied in den Strukturen (VI) und VIa,b) besteht bezüglich des Protons [A] : Einmal ein hoch-acider Wasserstoff, dessen Signal im NMR bei ca. τ = 3.6-4.5 zu erwarten wäre und bei Zugabe von D_2O sofort verschwinden müßte (VIa), im Falle der O-Acylierung ein olefinisches Proton, dessen Lage vom Enol-Sulton (τ = 2.83 in DMSO) und, wie spä-ter ausgeführt, von Umsetzungsprodukten der Vinyläther (τ = 3.45 bis 3.85 in $CDCl_3$) hinreichend bekannt ist.

Da [A] auch in D_6-DMSO nach Zugabe von schwerem Wasser und Er-wärmen nicht austauschte, muß Struktur (VIa) ausgeschlossen werden. Inwieweit ein "Brückenwasserstoff" (VIb) dem H/D-Aus-tausch unterliegt, läßt sich schlecht voraussagen.

Die Verschiedenheit der geminalen Wasserstoffe [B] spricht, wenn man mit ähnlichen Beispielen[12,97] vergleicht (s.a.S.7 mehr für Formel (VIa) (asymm. C-Atom), es mag jedoch sein, daß durch die -O-SO_2-Verknüpfung in (VI) ein ähnlicher Effe zustande kommt.

b) In Acetonitril als Lösungsmittel

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man die Umsetzung v Benzoylmethansulfochlorid mit TÄA 1:1 in CH_3CN durchführt. Gibt man zu der vom Hydrochlorid (45% d.Th.) befreiten Lösu wie dort Wasser und Triäthylamin, in der Hoffnung, das selb Sulfonat (VI) zu erhalten, so wird man enttäuscht. Stattdes erhält man, wenn der 2.Anteil an Hydrochlorid abfiltriert i nach der üblichen Aufarbeitung 52% Enolsulton-Salz(V).

Das Ausbleiben von Sulfonat einerseits und die Bildung von andererseits mußte grundsätzliche Ursachen haben: Wahrschei lich ist auch in CH_3CN zunächst ein offenkettiges Zwischenp dukt gebildet worden, das aber mit jenem in THF nicht ident sein kann und wohl auf Grund einer geringeren Hydrolyseempf lichkeit nicht als Sulfonat abgefangen werden konnte.

Vergleich der NMR-Spektren von 1:1-Ansätzen des Benzoylmethansulfochlorids mit TÄA in CH_3CN und THF.

Das aus der Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid mit TÄA in Acetonitril erhaltene Rohprodukt stellt ein hellgelbes, zähflüssiges Öl dar, das nicht kristallisiert und sich bei Raumtemperatur unverändert hält.

Das NMR-Spektrum dieses Öls, aufgenommen in $CDCl_3$, zeigt Si nale bei τ = 1.95-2.50 (Aromaten), τ = 4.24 (s), τ = 5.5 (s) τ = 6.9 (doppeltes Quartett, Kopplung jeweils 7Hz) und τ= 8 (t, J = 7Hz) im Verhältnis 10:1,4:2:8,4:12. Versetzt man di Probe mit D_2O, dann verschwindet das Signal des aciden Prot bei τ = 4.24 vollständig, auch die Wasserstoffe bei τ = 5.5 tauschen teilweise aus. Vergleicht man mit NMR-Werten, die Benzoylmethansulfochlorid selbst und von einfachen Derivate

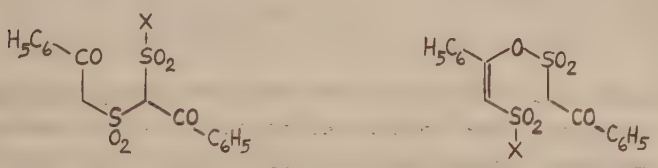
esichert sind, dann wird man das Signal bei $\tau = 5.5$ einer $CO-C\underline{H}_2-SO_2$-Gruppierung zuordnen dürfen, das bei wesentlich ieferem Feld gelegene Proton könnte einem Methin-Wasserstoff $CO-C\underline{H}-SO_2$- zukommen (s.Abb. 3, S. 29).

ei den übrigen, nach tieferem Feld verschobenen Wasserstof- en handelt es sich zweifelsohne um eine Triäthylammonium- ruppierung. Daß hier ein geringer Anteil an TAA·HCl, der durch iltration nicht abgetrennt werden konnte, mitenthalten ist, rklärt die Unstimmigkeit in der Integration.

ie 1:1-Ansätze in Tetrahydrofuran, die, wie erwähnt, zur ildung des Sulfonats (VI) führen, stellen, wenn das Lösungs- ittel bei Raumtemperatur rasch abdestilliert wird, ebenfalls ellgelbe Öle dar, die sich aber - im Gegensatz zu jenen in cetonitril - rasch dunkelbraun bis schwarz färben.

as NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) zeigt im wesentlichen das Bild, as wir vom Sulfonat (VI) her schon kennen, doch lassen 2 charfe Singuletts bei $\tau = 4.35$ und $\tau = 5.3$ darauf schließen, aß das in CH_3CN entstandene Zwischenprodukt mitenthalten ist.

s ist anzunehmen, daß in Acetonitril eine offenkettige Vor- tufe des Enolsultons(I), die durch C-Acylierung gebildet wur- e, vorliegt (vgl.dazu[12]), in Tetrahydrofuran vorwiegend 2 Teile) das O-Acylierungsprodukt, in untergeordnetem Maße 1 Teil) das C-Acylierungsprodukt.



C - Acylierung O - Acylierung

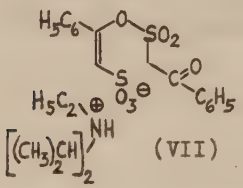
ie Frage, was als Abgangsgruppe X in Frage kommt, muß vorerst och offen bleiben. Die Tatsache, daß bei Verwendung stöchio- etrischer Mengen Trialkylamin a) wenig (I) gebildet wird, und

b) nur ca. 60% Hydrochlorid entstehen, deutet darauf hin, daß ein Teil des Amins, der den Ringschluß bewirken sollte, "blockiert" sein muß, entweder in Form eines Sulfen-amin-Adduktes oder als Acylammoniumsalz (vgl. hierzu[1]). Äthyl-diisopropylamin, das aus sterischen Gründen bekanntermaßen keine Sulfen-amin-Addukte bilden kann, sollte hier weitere Klärung verschaffen.

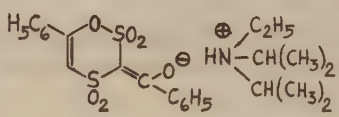
3. Mit Äthyldiisopropylamin (ÄDA)

Sind die Reaktionen des Benzoylmethansulfochlorids, die einerseits zum cyclischen Enolsulton(I), andererseits zum offenkettigen Sulfonat(VI) führen, an intermediär auftretende Amin-Addukte (oder Acylammoniumsalze) gebunden, dann müßte bei Verwendung von ÄDA als eliminierender Base die Bildung von (I) und (VI) ausbleiben. Das ist nicht der Fall.

So erhält man bei der Hydrolyse eines 1:1-Ansatzes aus Benzoylmethansulfochlorid und ÄDA in Tetrahydrofuran immerhin 23,5% des schön kristallisierenden ÄDA-Sulfonats(VII); gibt man vor der Hydrolyse TÄA zu, dann bilden sich 11,5% Triäthylammoniumsalz(V), mit Pyrrolidin 5,2% Pyrrolidiniumsalz des Enolsultons.



(VII)



(VIII)

Wird Benzoylmethansulfochlorid direkt mit der doppeltmolaren Menge ÄDA umgesetzt, dann werden lediglich 10% (VIII) gebildet, d.h., bei Anwendung dieses sterisch hindernden tert. Amins gehen die Ausbeuten an Enolsulton (mit TÄA: 58%) stark zurück.

Bei Verwendung von ÄDA (1:1 in THF) ist übrigens, wie die Auswertung des NMR-Spektrums (s.S.12) ergab, das O-Acylierungsprodukt (3 Teile) gegenüber der C-Acylierung (1 Teil) deutlich bevorzugt.

ersuche, die offenkettige Zwischenstufe der O-Acylierung aus 1:1-Ansätzen mit TÄA) mit weniger nukleophilen Partnern ie Anilin, Phenol oder Methanol abzufangen, sind mißlungen. bwohl in allen Fällen nachträglich ein weiteres Mol TÄA zugesetzt wurde, ist auch die Bildung des Enolsulton-Salzes (V) mmer vollständig ausgeblieben. Das ist nur damit zu erklären, aß die Abfänger doch in Reaktion getreten sind, wenn auch nicht u isolierbaren definierten Produkten. Ähnliche Verhältnisse urden auch bei mißglückten Cycloadditionsversuchen (S. 65 ff.) eobachtet.

B. Sublimationsreaktionen, Darstellung von 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid

1. Sublimation des Sulfonats (VI)

achdem alle Versuche, das Sulfonat (VI) durch Umkristallisation reinigen zu können, fehlgeschlagen waren, bot sich och die Möglichkeit der Sublimation, doch stellte sich bald eraus, daß hierbei - wenn auf 180-200° erhitzt wird - Zeretzung eintritt und das sublimierte Produkt mit dem Ausgangsrodukt nicht mehr identisch ist.

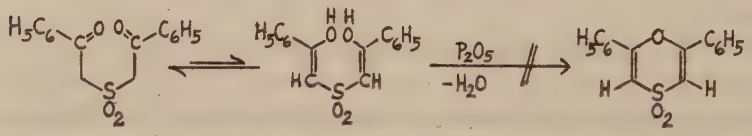
eim Umkristallisieren des Roh-Sublimats aus Methanol fiel ofort auf, daß es sich um eine Mischung handelte: Zuerst ristallisierten stark glänzende, rhomboedrische Plättchen om Schmp. 233°, nach deren Filtration feine, verfilzte Nadeln, ie als Diphenacylsulfon identifiziert werden konnten.

as IR-Spektrum der rhomboedrischen Kristalle (in KBr) zeigt uffallend verstärkte Aromaten-CH-Schwingungen bei 1575/1620 konjugierte Doppelbindung) und starke Sulfonbanden bei 250/1280 und 1110cm^{-1}. Die Einfachheit des Spektrums läßt uf ein relativ symmetrisches Molekül schließen.

m NMR-Spektrum ($CDCl_3$) erscheinen lediglich 2 Signale: Aroatische Protonen bei τ = 2.05-2.50 (m) und ein scharfes

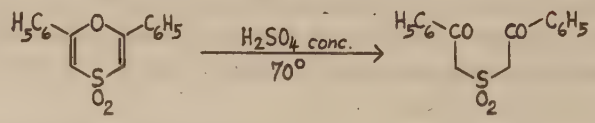
Singulett bei $\tau = 3.23$ im Verhältnis 10:2; das heißt, die Substanz ist aminfrei. Mit D_2O ist kein H,D-Austausch zu erreichen((vgl. dazu[78])).

Die erste Vermutung, daß das als Nebenprodukt anfallende Sulfon(X) durch intramolekulare Wasserabspaltung aus (IX) hervorgegangen sein könnte, bestätigte sich nicht: Wird Diphenacyl-sulfon zusammen mit P_2O_5 im Ölpumpen-Vakuum sublimiert, dann wird ausschließlich reines Ausgangsprodukt zurückgewonnen.



(IX) (X)

Die Reaktion geht vielmehr in umgekehrter Richtung: Kurzzeitiges Erhitzen von (X) in konz. H_2SO_4 auf 70° liefert in quantitativer Ausbeute (IX):



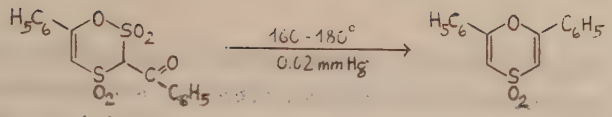
(X) (IX)

Diese Reaktion ist eine wesentliche Stütze für die angegebene Struktur (X), die mit den IR- und NMR-Daten, ferner mit Analyse ($C_{16}H_{12}O_3S$, MG. 284,26; s.S.87) und Massenspektrum (Massenspeak bei 220, entsprechend Mol-Gew. weniger SO_2) zu vereinbaren ist.

2. Sublimation des Enolsultons (I und V)

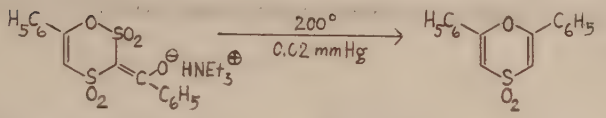
Werden Enolsulton (I) und Enolsulton-Salz (V) ähnlichen Sublimationsbedingungen unterworfen, dann erhält man - in einer Ausbeute von 5-10% - jeweils nur das cyclische Sulfon (X):

a)



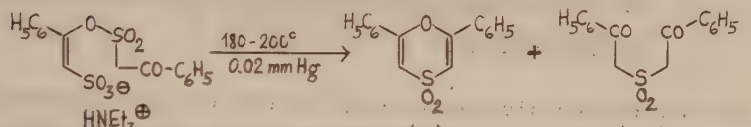
(I) (X)

b)



(V) (X)

c)



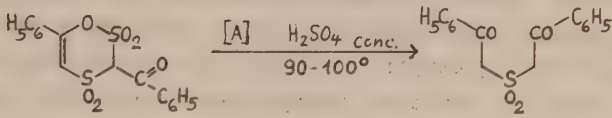
(VI) (X) wenig (IX) viel

X), systematisch als 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid bezeichnet, entsteht also - formal betrachtet - in (a) durch Abspaltung von SO_3, im Fall (b) durch Eliminierung von $Et_3N \cdot SO_3$; vom Sulfonat (VI) ausgehend muß zusätzlich ein Mol Wasser abgespalten werden,

$$Et_3N \cdot SO_3 + H_2O \rightleftharpoons Et_3NH^{\oplus}\ HSO_4^{\ominus}$$

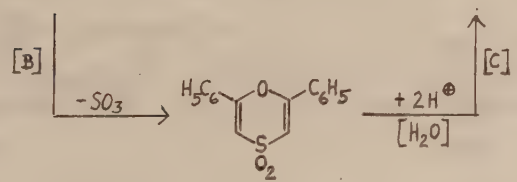
dadurch schon während der Sublimation Bedingungen entstehen, die zur Ringöffnung von (X) führen können und die Entstehung von Diphenylacyl-sulfon erklären.

(IX) kann, wie von FUSCO angegeben[21], sehr leicht aus dem Enolsulton(I) mittels konz. H_2SO_4 erhalten werden.



(I) (IX)

d)



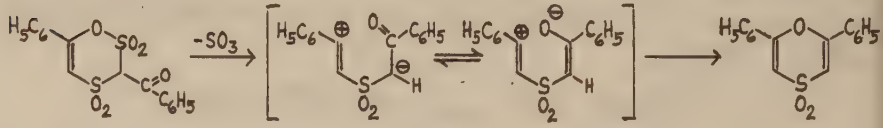
(X)

Es besteht daher Grund zur Annahme, daß - wie bei der Sublimation des Sulfonats(VI) - die Reaktion auf dem Weg B-C über das unter diesen Bedingungen nicht faßbare Sulfon(X) abgelaufen sein wird, zumal die Ringöffnung experimentell belegt werden kann.

3. Wie kommt es zur Bildung des 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxids (X)?

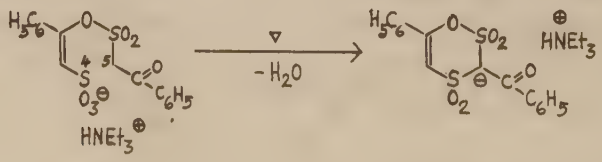
Betrachtet man die Reaktionen (a) bis (d) unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt, dann bieten sich zwei Möglichkeiten für einen Mechanismus:

1) Die Reaktion beginnt mit der Eliminierung von SO_3, das in der Sultongruppierung schon vorgebildet ist



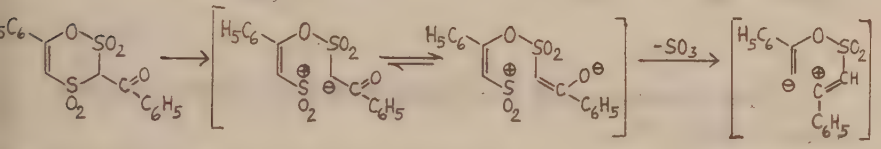
(I) (Xa) (X)

und das mesomere Zwitterion (Xa) schließt den Ring zu (X). Will man, vom offenkettigen Sulfonat ausgehend, analog vorgehen, dann kommt man in Bedrängnis, denn das Molekül würde durch die Abspaltung von SO_3 in 2 getrennte Bruchstücke zerfallen, die sich anschließend in einheitlicher Weise rekombinieren müssten. Das ist unwahrscheinlich, und es ist vorteilhaft, anzunehmen, daß zunächst - durch Abspaltung von H_2O - die Bindung S^4-C^5 geknüpft wird, was zur Bildung von (I)/(V) führt und damit in den oben angegebenen Mechanismus einmündet:

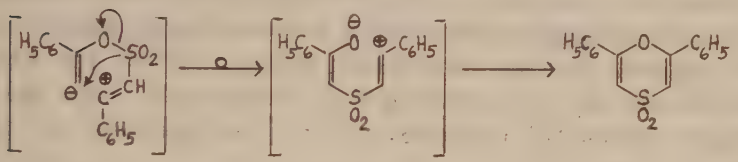


(VI) (I)/(V)

2) Der Umbau des Moleküls beginnt damit, daß die Bindung ^{4}-C^5 gelöst wird, gefolgt von intramolekularer SO_3-Abspaltung um Molekülbruchstück (Xb), das sich durch "Umacylierung" über Xa), wie oben, zum cyclischen Sulfon(X) stabilisieren kann:



(I) (Xb)

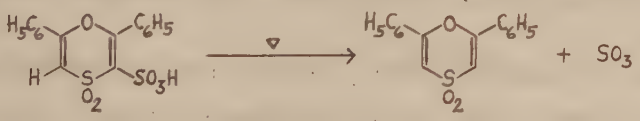


(Xb) (Xa) (X)

im Sulfonat, wo die Bindung S^4-C^5 schon gelöst ist, gelangt an, wenn intramolekular Wasser und $Et_3N \cdot SO_3$ abgespalten werden, in einem Zug zum Molekülbruchstück (Xb).

ist an dieser Stelle angebracht, an die Struktur (IV) des olsultons, die zur Diskussion gestellt war, zu erinnern: So erzeugend die Formulierung in Gleichung (e) auch aus-

e)

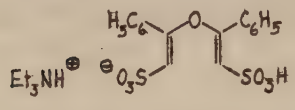


(IV) (X)

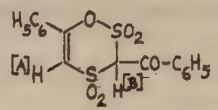
hen mag, bestehen doch mehrere Gründe, an der Struktur (I) s Enolsultons festzuhalten:

1. Die Entstehung der Sulfonsäure (IV) aus 2 Molekülen nzoylsulfen kann mit einem einfachen Mechanismus nicht erärt werden.

2. Das zugehörige offenkettige Sulfonat (VIc) ist mit den gefundenen NMR-Daten (s.S.12) nicht zu vereinbaren.



(VIc)



(I)

3. Die Unlöslichkeit des Enolsultons in Wasser spricht gegen Formel (IV).

4. Das IR-Spektrum des Enolsultons zeigt eine scharfe Carbonylbande bei 1680cm^{-1}, nach Salzbildung ist diese Absorption verschwunden. Eine Unterscheidung mittels Kernresonanz ist nicht möglich, da (aus ungeklärten Gründen) weder das olefinische Proton [A] (zu erwarten bei τ = 2.8-3.8), noch das hochacide Proton [B] (etwa bei τ = 4.0) im Spektrum zu finden sind.

C. Bildung des Enolsultons aus Benzoylmethansulfochlorid und Trialkylaminen - Versuch eines Reaktionsschemas

Das folgende Reaktionsschema basiert auf den wesentlichen experimentellen und spektroskopischen Ergebnissen, die auf den Seiten 9 bis 22 diskutiert wurden:

1. Das Enolsulton entsteht nicht in einer (synchronen) DIELS-ALDER-Reaktion, sondern über einen zweistufigen Mechanismus.

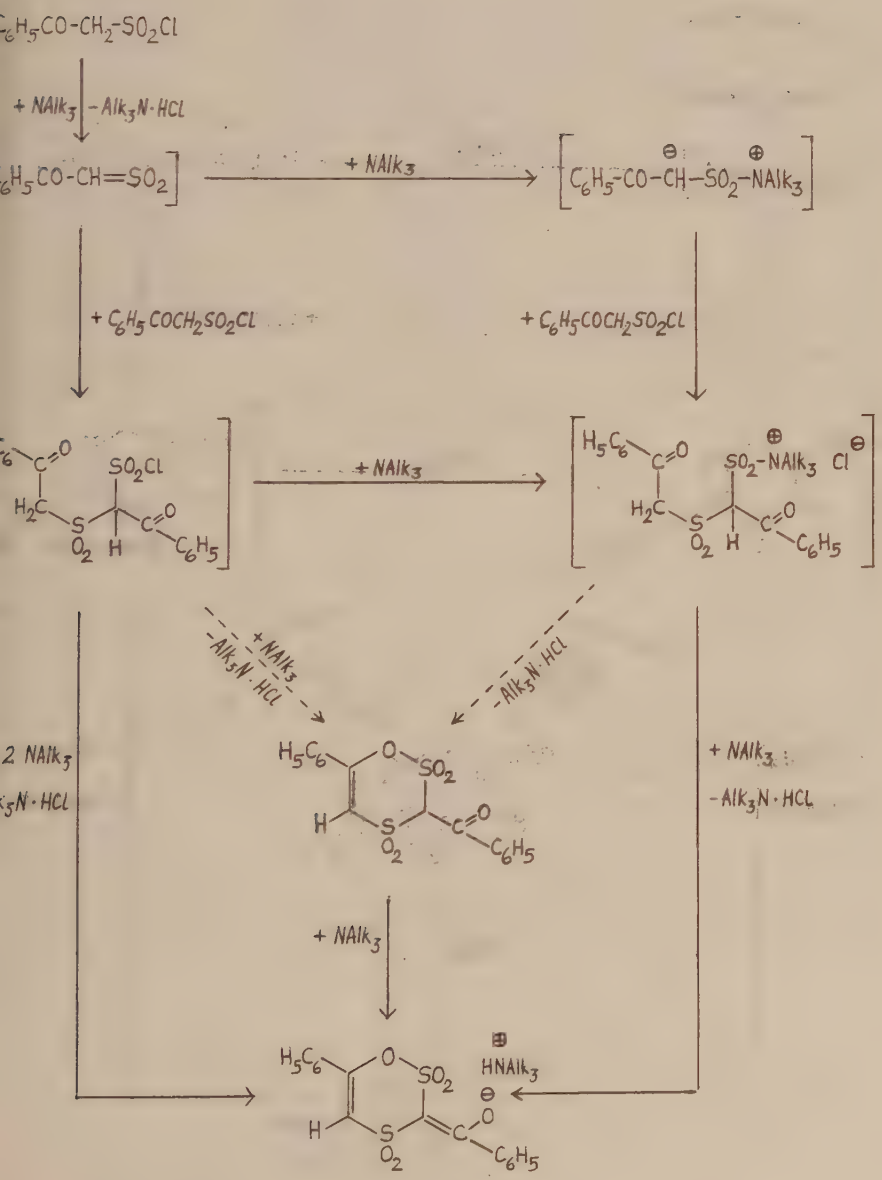
2. Bei 1:1-Ansätzen wird praktisch kein Enolsulton gebildet.

3. Mit Wasser kann ein offenkettiges Sulfonat abgefangen werden (in THF).

4. Mit ADA entstehen, wenn auch in geringerer Ausbeute, ebenfalls das Enolsulton und das Sulfonat(VI).

5. In Acetonitril C-Acylierung, in Tetrahydrofuran überwiegend O-Acylierung.

chema I: Bildung des Enolsultons in CH_3CN



Schema II: Bildung des Enolsultons in THF

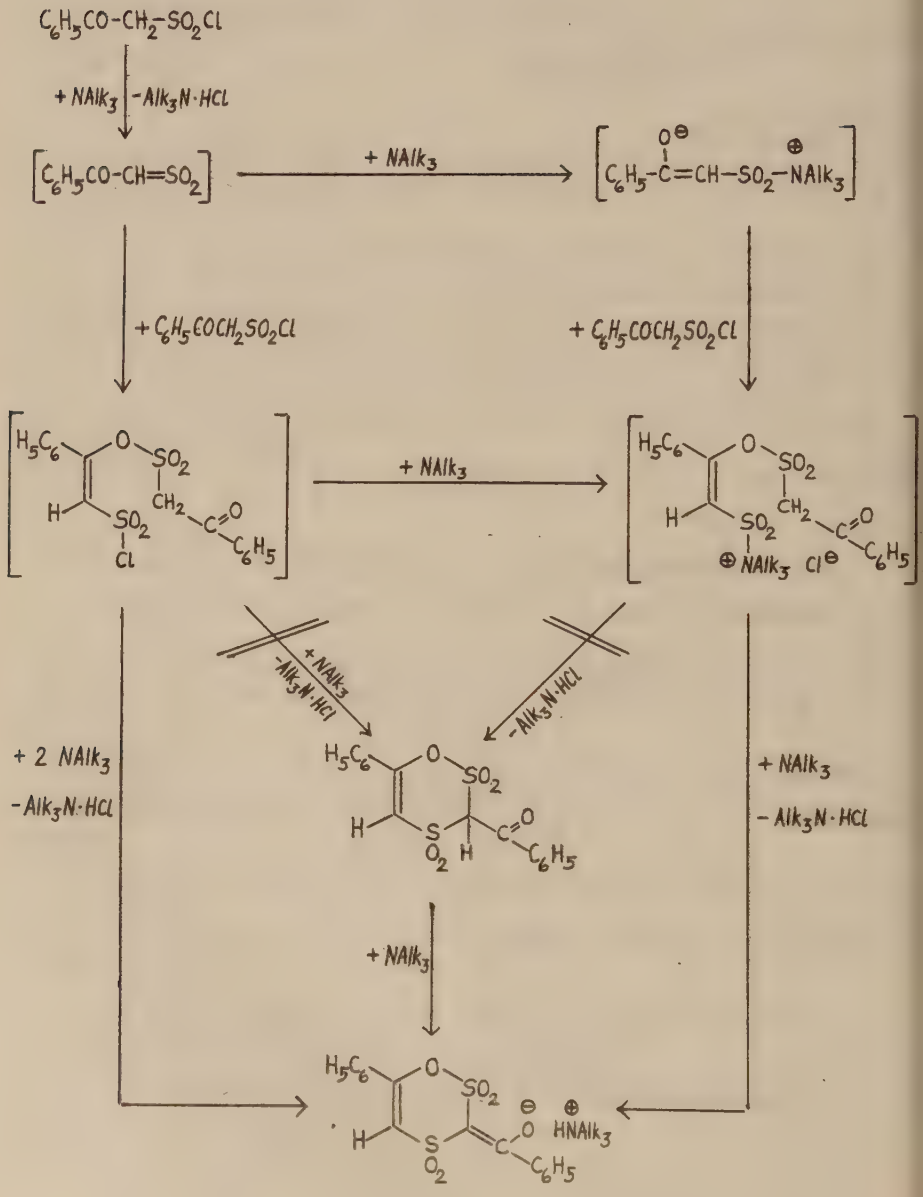


Tabelle I: Ausbeuten und physikalische Daten der Umsetzungsprodukte aus A. und B.

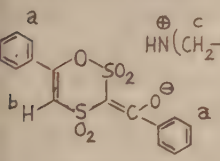
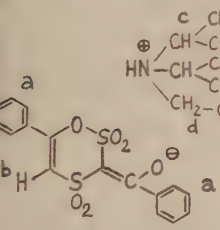
Umsetzungen Verbindung	Ausbeute Schmp.	IR	NMR (τ-Werte)
1. BMS/TAA 1:2 (CH_3CN)	58 %	3030 CH (m)	
2. BMS/TAA 1:2	57 %	1610 C=C (s)	
3. BMS/TAA 1:1 in CH_3CN,+H_2O+NEt_3	52 %	1580 Arom. (s)	in $[D_6]$ - DMSO
4. BMS/TAA 1:1 in THF, + TAA	29 %	1450/1470 CH (m)	
5. BMS/Mesylchlor./ TAA 0,5:0,5:1 in CH_3CN,+H_2O+NEt_3	25 %	1355 SO_2 asymm. (s) 1270-1320 OSO_2 (s)	a: 2.16-2.83 m b: 2.92 s (kein H,D-Austausch) c: 4.94 q (J_{cd}= 7Hz) d: 8.83 t (J_{cd}= 7Hz)
6. BMS/ADA 1:1 in THF, +TAA	11,5%	1125/1175 SO_2 sym.(s) 725 Arom(s)	
	148°		
BMS/ADA 1:2, +Methoxy-isobuten	10 %	3040 CH (m) 1615 C=C(s) 1590 Arom.(s) 1450/1490 CH (m) 1375 SO_2 asymm.(s) 1280/1335 OSO_2 (s) 1135/1180 SO_2 sym.(s) 735 Arom.(s)	in CH_3CN a: 2.02-2.58 m b: 3.20 s (kein H,D-Austausch) c: 6.26 q (J = 7Hz) d: ca. 6.80
	148°		

Tabelle I (Forts.)

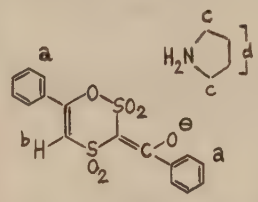
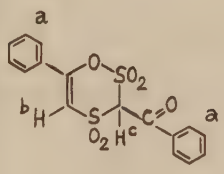
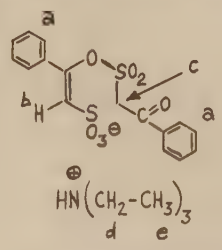
Umsetzungen Verbindung	Ausbeute Schmp.	IR	NMR (τ-Werte)
BMS/TÄA 1:1,+Pyrrolidin, + TÄA 	5,2 % 155-157°	3030/3200 CH (m) 2450-2800 NH (w) 1615 C=C (s) 1575 Arom. (s) 1455/1500 CH (m) 1375 SO_2 asymm. (s) 1275-1325 OSO_2 (s)	in $[D_6]$ - DMSO a: 2.05-2.70 m b: 2.84 s (kein H,D-Austausch) c: 6.87 t (J = 7Hz) d: 8.15 m (J = 7Hz)
1. BMS/TÄA 1:1 in CH_3CN 2. BMS/TÄA 1:1(THF) 	9 % 2 % 159-163°	2860/3000 CH (m) 1685 CO (s) 1620 C=C (s) 1570/1590 Arom. (m) 1400-1430 CH (s) 1265/1320 SO_2 asymm. (s) 1150/1215 SO_2 sym. (s) 1125/1180 SO_2 symm. (s) 730 Arom.	in $[D_6]$ - DMSO a: 1.73-2.50 m b: 1.92 ? c: 6.7 ?
BMS/TÄA in THF, $+H_2O_2$, +TÄA 	40 % 180°	2900 CH (m) 2550-2650 NH (w) 1675 CO (s) 1575/1590 Arom. (m) 1440 CH (m) 1320 SO_2 asymm. (s) 1225-1260 OSO_2 (s) 1135 SO_2 symm. (m) 1040 SO_3^- (m)	in $CDCl_3$ a: 1.75-2.75 m b: 3.26 s mit D_2O kein Austausch c: 4.55, Pseudoquart. (J_{gem} = 25Hz) d: 6.88 q (J = 7Hz) e: 8.78 t (J = 7Hz)

Tabelle I (Forts.)

Umsetzungen Verbindung	Ausbeute Schmp.	IR	NMR (τ-Werte)
BLS/ADA 1:1 in THF, $+H_2O$, +ADA	23,5 %	2900/3020 CH (m) 2650/2750 NH (w) 1675 CO (s) 1580/1600 Arom. (m) 1450 CH (m) 1325 SO_2 asymm. (s) 1250 OSO_2 (s) 1140 SO_2 symm. (s) 1045 SO_3 (s)	in $CDCl_3$ a: 1.73-2.74 m b: 3.37 s kein H,D-Austausch c: 4.51 Pseudoquart. (J_{gem} = 25Hz) d: 6.42 (J = 7Hz) e: 7.02 q (J = 7Hz) f: 8.76 t (J = 7Hz)
1. Sublim. von (I) bei 160-180° 2. Sublim. von (V) bei 200° 3. Sublim. von (VI) bei 160-180°	5-10 %	1620 C=C (m) 1560/1590 Arom. (w) 1255/1285 SO_2 (s) 1110 SO_2 (s) 720 Arom. (m)	in $CDCl_3$ a: 2.05-2.50 m b: 3.23 s
	233°		

Abbildungen

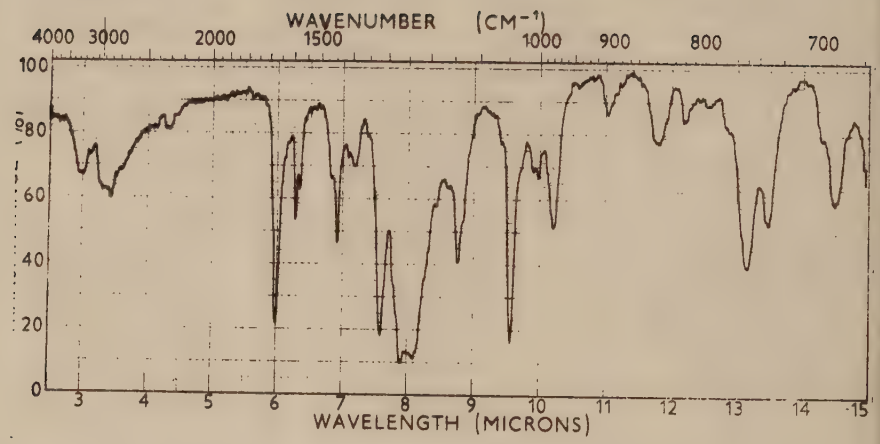


Abb.1: IR-Spektrum des Sulfonats (VI), S. 13

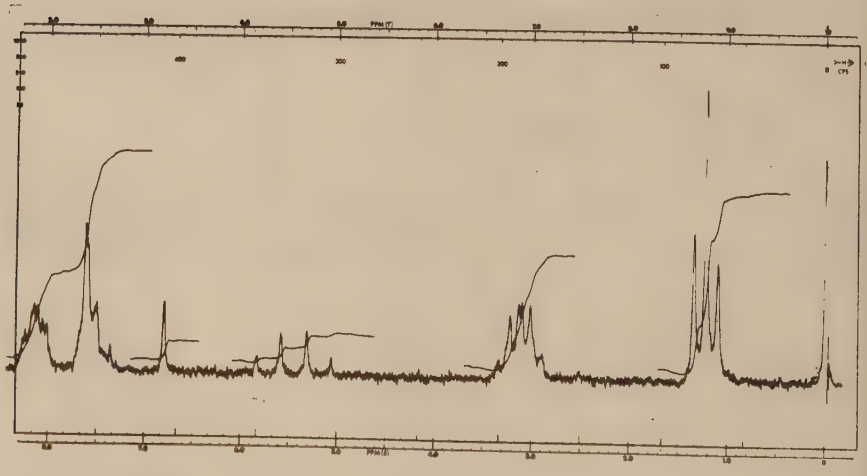


Abb.2: NMR-Spektrum des Sulfonats (VI), s.S. 12/13

Abbildungen

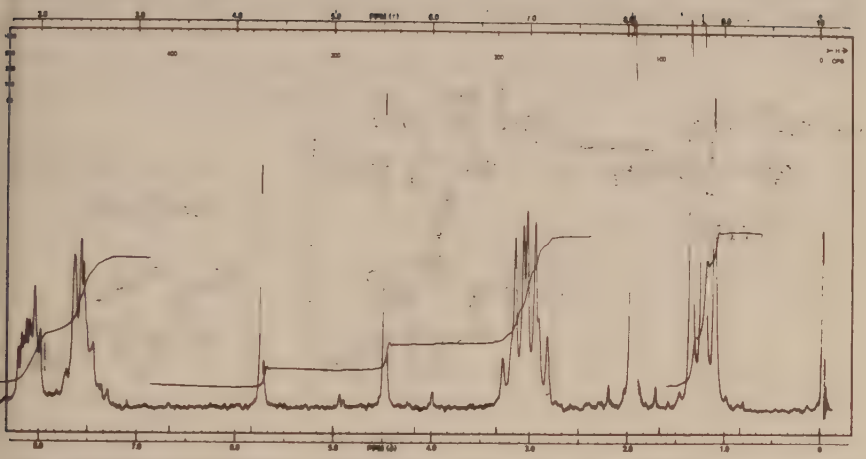


Abb.3: NMR-Spektrum des gelben Öls aus der Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid und TÄA 1:1 in CH_3CN (S.14)

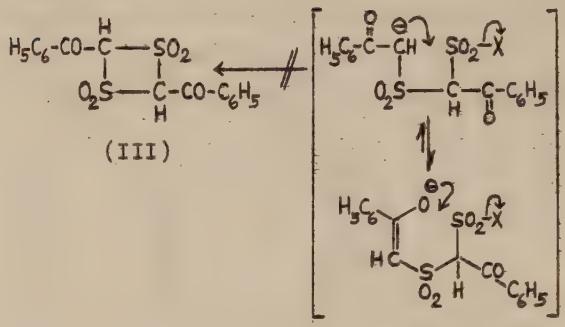
D. Disulfen

1. Zur Darstellung eines dimeren Sulfens mit Vierring-Struktur

Wie aus den vorstehend diskutierten Versuchen zu ersehen ist, war es - durch Wahl des Lösungsmittels, des Amins und der Aminmenge - nicht gelungen, ein "dimeres Benzoylsulfen" mit Vierring-Struktur (III) darzustellen. Obgleich die Reaktion in Acetonitril und Tetrahydrofuran nach verschiedenen Mechanismen abläuft, erhält man doch immer wieder das selbe Enolsulton (I).

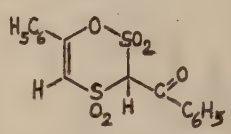
Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß das System SO_2-CH_2-CO-C_6H_5 (ähnlich dem Benzoyl-aceton) sehr zur Enolisierung neigt, in einem Maße, daß die O-Acylierung letztlich

immer zum Zuge kommt. Zudem wird das Molekül die Chance nützen, einen weniger gespannten Sechsring bilden zu können:



(III)

(in CH_3CN)



(I)

In Tetrahydrofuran, wo bereits der erste Reaktionsschritt in einem Angriff am Carbonyl-sauerstoff besteht, war mit einem Vierring-Dimeren nicht mehr zu rechnen.

Folgende Überlegungen sollten in der erwünschten Richtung weiterhelfen: Kann man, wenn dem Molekül durch geeignete Maßnahmen die Möglichkeit zur Enolisierung genommen wird, eine Cyclisierung zum Vierring-Dimeren erzwingen? Gedacht war,

a) das Molekül nur teilweise abzuändern und eine "gemischte" Zwischenstufe aus Benzoylsulfen und einem anderen aktivierten Sulfen darzustellen.

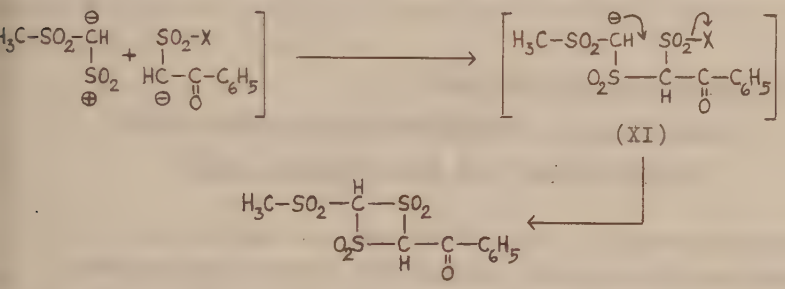
b) ein ähnlich aktiviertes Sulfochlorid als Ausgangsprodukt zu wählen, wie z.B. Methoxycarbonyl-methansulfochlorid $CH_3OCO\text{-}CH_2SO_2Cl$, das nach WALZ[97] leicht darzustellen ist. Diese Versuche sollen jedoch, da sie nicht zuende geführt wurden, in dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

zu a) Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid und Methansulfochlorid+ mit Triäthylamin in Acetonitril

Durch die Arbeiten von RIEHT[76] und BÜCHER[12] war gesichert, daß die Umsetzung von Mesylchlorid mit tertiären Aminen in Acetonitril zu Produkten des Mesylsulfens führt.

+ Methansulfochlorid wird im folgenden kurz als Mesylchlorid bezeichnet. BMS = Benzoylmethansulfochlorid.

Sollten Benzoylsulfen und Mesylsulfen in ihrer Reaktivität vergleichbar sein, dann könnte es bei gleichzeitiger Umsetzung beider Sulfochloride zur Bildung eines gemischten Acylierungsprodukts (XI) kommen, das unter Verdrängung von X (z.B. Et_3N) den Ring zum Vierringdisulfon (XIII) schließen könnte:



(XI)

(XII)

Das erste Experiment zeigte jedoch, daß diese Idealvorstellung kaum realisiert werden kann.

Man findet, wenn man nach der Abreaktion Wasser und TAA zugibt, 25% Enolsulton-Salz(V), aus dem Filtrat lassen sich keine definierten Produkte isolieren. Das mag vor allem daran liegen, daß die beiden Reaktionspartner nicht in vergleichbarer Konzentration gebildet wurden, was bei der in-situ-Methode kaum zu vermeiden ist.

Um die Chance einer Reaktion zwischen Mesylsulfen und Benzoylsulfen zu erhöhen, schien es notwendig, von vornherein die "Anfangskonzentration" der Mesylsulfen-Komponente zu erhöhen, entweder unter Verwendung des durch BÜCHER[12] bekannt gewordenen Mesylsulfen-Trimethylamin-Addukts oder durch Umsetzung mit dem sulfen-aktiven "FISCHER-Addukt"[19], das aus Methansulfochlorid mit Trimethylamin in Äther bei einer Temperatur unter -10° erhalten wird.

Die Tatsache, daß die Umsetzung des "FISCHER-Addukts" mit Benzoylmethansulfochlorid/TAA versehentlich in Tetrahydrofuran (wo fast kein Mesylsulfen gebildet wird!) durchgeführt wurde,

muß als glücklicher Umstand gewertet werden: Dadurch kam es zur Wiederentdeckung einer von FISCHER[19] (Dissert.,S.21) nicht näher untersuchten Substanz, die, wie sich nunmehr herausstellte, das einfachste dimere Sulfen, das Disulfen $(CH_2SO_2)_2$ darstellt.

2. Darstellung des Disulfens

a) Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid mit FISCHER-Addukt und Triäthylamin in THF

Die Reaktion wurde in folgender Weise durchgeführt:
Das nach der von FISCHER angegebenen Vorschrift aus Mesylchlorid und Trimethylamin dargestellte "Addukt" wurde in Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und mit Triäthylamin versetzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von BMS in THF zugetropft, wobei die Temperatur auf -20° gehalten wurde. Nach 16-stdg. Nachrühren und Auftauen auf Raumtemperatur wurde vom gebildeten Hydrochlorid abfiltriert und das fast farblose Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

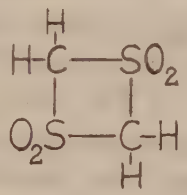
Der ölige Rückstand, der einen schwachen SO_2-Geruch aufwies, wurde, um beigemengtes Trimethylamin-Hydrochlorid zu entfernen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und dann in Methanol aufgenommen. Hierbei trat augenblicklich ein beinahe weißer, feinkristalliner Niederschlag in Erscheinung, der nach kurzem Stehen abfiltriert und getrocknet wurde.

Schon das IR-Spektrum der Rohsubstanz (in KBr), das sich durch auffallende Einfachheit und Symmetrie auszeichnete, ließ erkennen, daß es sich hierbei um ein außergewöhnliches Produkt handelte: Offensichtlich ein Sulfon, charakterisiert durch 3 kräftige Banden bei 1090, 1200 und 1340cm^{-1}.

Eine Reaktion zwischen den beiden "Partnern" Mesylchlorid und Benzoylmethansulfochlorid hatte wohl auch diesmal nicht stattgefunden, und es darf, nach den unter B 2.a) diskutierten

Ergebnissen angenommen werden, daß beim Ausschütteln mit Wasser das gesamte BMS in Form der offenkettigen Sulfonsäure (VI) in Lösung gegangen ist.

Der Verdacht, daß es sich bei dem isolierten Sulfon um das lange gesuchte 'dimere Sulfen' (XIII) handeln könnte, wurde durch die weiteren physikalischen und chemischen Untersuchungen (S.45) bestätigt.



(XIII)

Es galt nun zunächst, die mit 8% d.Th. bescheidene Ausbeute zu optimieren und Untersuchungen darüber anzustellen, wie und wann es zur Bildung des Disulfens(XIII) kommt.

Es soll gleich vorweggenommen werden, daß auch hier, wie oben bei den Umsetzungen des Benzoylmethansulfochlorids, der Dualismus zwischen Acetonitril und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, das wahrscheinlich gemeinsame Ursachen hat, in Erscheinung tritt.

b) Reaktionen des Mesylchlorids mit Trialkylaminen in Tetrahydrofuran

Die Filtration des ungeheuer feuchtigkeitsempfindlichen FISCHER-Addukts erübrigt sich, wenn auf die gesonderte Darstellung des FISCHER-Addukts in Äther verzichtet wird, in der Annahme, daß dieses nach der in-situ-Methode in THF ebenso entsteht.

Tropft man eine Lösung von Mesylchlorid (1 Mol) in eine auf -20° gekühlte Vorlage von Trimethylamin (3 Mol), dann bildet sich sofort ein weißer, sehr feiner Niederschlag. Wird das Reaktionsgemisch schnell auf Raumtemperatur gebracht, so kann man, wenn die Temperatur ca.-10° übersteigt, eine allmähliche Verfärbung nach ockergelb beobachten.

Nachträgliches 6-stdg. Kochen am Rückfluß läßt den Niederschlag nach sandfarben nachdunkeln, die überstehende klare Lösung ist braungelb geworden. Wird anschließend zur Trockne eingedampft und der gelbbraune, feste Rückstand kurz mit etwas Methanol erwärmt, dann verbleiben 11,2% an dimerem Sulfen (XIII). Das methanolische Filtrat enthält nur wasserlösliche Produkte.

Durch Zusatz von Triäthylamin zu einer Aufschlämmung des FISCHER-Addukts in THF kann die Ausbeute an Disulfen nicht erhöht werden. Man erhält 11% fast reines Disulfen(XIII).

Aus der Umsetzung von Mesylchlorid mit der doppeltmolaren Menge Äthyl-diisopropyl-amin (ÄDA) konnten keine definierten Produkte gewonnen werden.

Die anfänglich farblose Lösung - durchsetzt mit einem weißen Niederschlag von ÄDA.HCl - nahm beim Auftauen (20 Std.) eine gelbe Färbung an. Nach Filtration und Einengen der Lösung im Vakuum verblieb ein braungelbes, teils festes, teils öliges Produkt, das sich in Wasser leicht und vollständig löste.

Das IR-Spektrum des Rohprodukts zeigte gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des FISCHER-Addukts, gestattete aber keine Aussage über die bei der Reaktion entstandenen Produkte. Es waren sowohl Sulfonbanden, (bei 1130 und 1310cm^{-1}), als auch für Sulfonate typische Absorptionen (1050cm^{-1}, stark; 1200cm^{-1}, sehr breit; 2400-2900cm^{-1}, NH) zu erkennen.

Der Versuch, durch Zusatz von TMA/THF zum obigen Rohprodukt eine "Nachreaktion" zum Disulfen erreichen zu können, verlief negativ. Das zwingt zu der Annahme, daß das aus der Umsetzung mit ÄDA erhaltene Produkt, dessen Zusammensetzung ungeklärt ist, keine Vorstufe zum dimeren Sulfen darstellt.

Die Entstehung des Disulfens scheint spezifisch an Trimethylamin als tert. Base gebunden zu sein, denn niemals ist bei Arbeiten mit Mesylchlorid ohne Abfänger+ ein solches Produkt

---

+ s. G. OPITZ, Angew.Chem. 79, 161(1967)

gefunden worden, wenn wie üblich Triäthylamin verwendet wurde. Die Ursache hierfür ist in der eigentümlichen Struktur des FISCHER-Addukts zu suchen.

c) Darstellung des Disulfens(XIII)

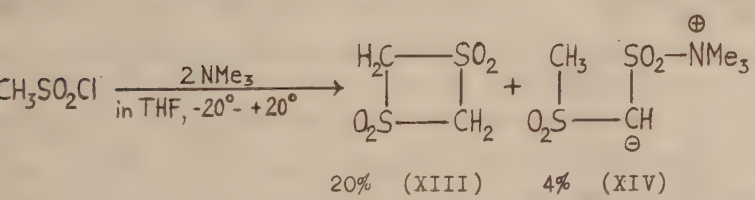
Sehr günstig auf die Ausbeute an dimerem Sulfen wirkt sich aus, wenn zur Umsetzung des Mesylchlorids die doppeltmolare Menge TMA vorgelegt wird und die Reaktionstemperatur langsam von -20° auf Zimmertemperatur erhöht wird. Bei dieser Arbeitsweise erhält man das Disulfen in einer durchschnittlichen Ausbeute von 18-20% d.Th., wenn, wie oben, das vom Lösungsmittel befreite "Rohprodukt" mit Wasser behandelt wird.

Bevor die Umsetzungen des Mesylchlorids in Acetonitril beschrieben werden, ist es notwendig, die obigen Versuche bezüglich des Reaktionsablaufs und der entstandenen Produkte etwas genauer zu betrachten.

In den obigen Ansätzen in THF konnte mehrmals - vornehmlich an Rührer und Tropftrichter anhaftend - fast reines Mesylsulfen-Trimethylamin-addukt (XIV)[12] nachgewiesen werden.

Das Auftreten dieses Adduks ist, wenngleich die absoluten Mengen immer relativ gering waren (3,8% konnten durch Umsetzung des Rohprodukts mit Pyrrolidin sichergestellt werden), sehr von Bedeutung, denn es gibt einen entscheidenden Hinweis dafür, wie das dimere Sulfen(XIII) entstanden sein könnte.

In THF:



20% (XIII) 4% (XIV)

+ wasserlösl. Produkte

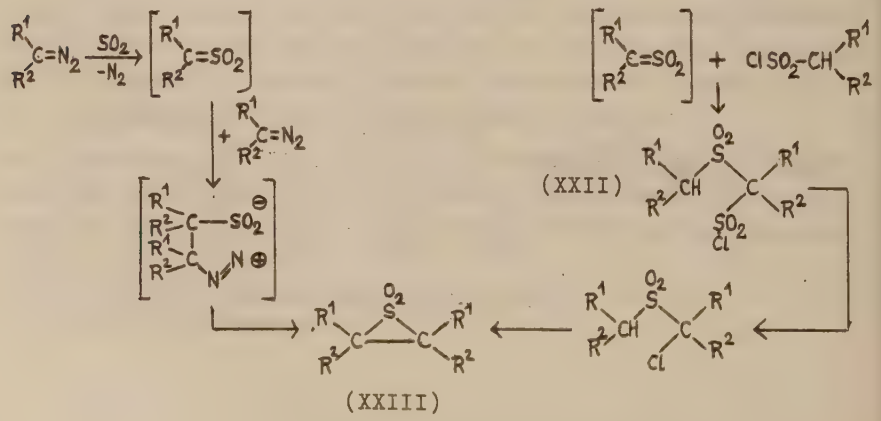
Die IR-Spektren der Rohprodukte gestatteten keine sicheren Aussagen über die Struktur des wasserlöslichen Anteils, der mit 76% das Hauptprodukt darstellt. Eine gelegentlich beobachtete schwache SO_2-Entwicklung konnte nicht erklärt werden.

Wesentlich später durchgeführte Umsetzungen mit Äthansulfochlorid/Trimethylamin, die zur Isolierung des Buten-(2)-episulfons führten (s.S.52), ließen den Verdacht aufkommen, daß das Äthylenepisulfon - bedingt durch die enorme Wasserlöslichkeit einerseits und die thermische Stabilität andererseits - der Identifizierung entgangen war.

Diese Vermutung konnte allerdings durch das Experiment nicht bestätigt werden. Die Hochvakuumdestillation des Rohprodukts lieferte lediglich eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit, die bei einer Badtemperatur von 65° überging und nach Ausweis des IR-Spektrums vorwiegend aus Mesylchlorid bestanden hat. Es galt damit als sicher, daß - wenn überhaupt - Äthylenepisulfon in nur geringer Menge gebildet worden war, was einigermaßen überraschte.

Wie ist dieser Befund zu erklären? Wie kann es zur Bildung von Episulfonen kommen?

Symmetrisch substituierte Episulfone (XXIII) sind bekannt geworden einerseits durch Arbeiten von STAUDINGER und PFENNINGER[81], ausgehend von Diazoverbindungen und SO_2, andererseits durch zahlreiche Untersuchungen zur RAMBERG-BÄCK-lund-Reaktion von α-Sulfonyl-sulfonsäurechloriden (XXII).



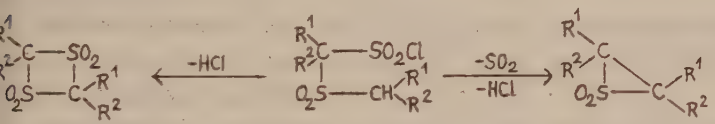
(XXIII)

In wieweit behält das angegebene Reaktionsschema seine Gültigkeit, wenn man die Synthese des Äthylen-episulfons(XV) betrachtet?

Wie FISCHER[19] zeigen konnte, wird bei der Umsetzung von Diazomethan mit Schwefeldioxid in guter Ausbeute (61%) Äthylenepisulfon gebildet. Daß kein dimeres Sulfen (XIII, $R^1=R^2=H$) entstanden war, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sich hierzu nur eine direkte Dimerisierung von 2 freien Sulfenen anböte.

Was ist nach der Sulfochlorid-Methode zu erwarten?

Hier müßte, wenn ein einheitlicher Mechanismus vorliegt, auf der Stufe des α-Sulfonyl sulfochlorids(XXII) eine Verzweigung auftreten, die das gleichzeitige Entstehen von Episulfon(XV) und Disulfen erklärt:



Disulfen (XIII) — α-Sulfonyl-sulfochlorid (XXII) — Episulfon (XV)

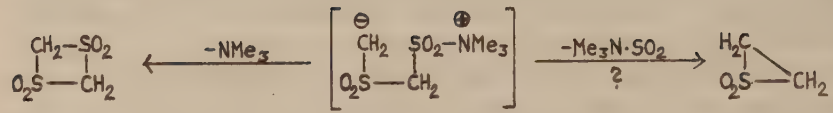
Für $R^1=R^2 \neq H$ erscheint dieser "Lösungsansatz" vernünftig, es müssen jedoch Bedenken angemeldet werden, die Reaktionen des Mesylmesylchlorids[97] in dieses Schema einzuordnen:

1) Die Eliminierung von SO_2 aus Mesylmesylchlorid ist erst bei Temperaturen um den Schmelzpunkt (107°) festzustellen, also unter Bedingungen, die bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen nie aufgetreten sind.

2) Beim Arbeiten mit Mesylmesylchlorid (auch in Gegenwart von Trimethylamin!) wurde in keinem Fall die Bildung von Disulfen(XIII) und Äthylenepisulfon(XV) beobachtet.

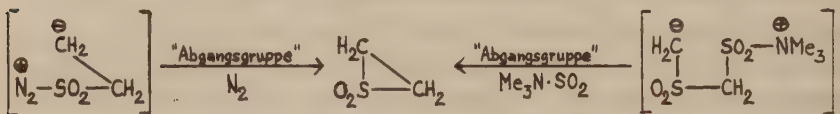
Es ist aus diesen Gründen wahrscheinlicher, daß die nicht oder wenig substituierten Episulfone vorzugsweise über die Amin-Addukte, die auch Vorstufe zum dimeren Sulfen sein können, gebildet werden:

z.B.:



(XIII) (XVIII) (XV)

Diese Formulierung würde eine völlige Loslösung von der RAMBERG-BÄCKLUND-Reaktion bedeuten und das Entstehen der Episulfone auf einen der STAUDINGER-PFENNINGER-Reaktion analogen Mechanismus zurückführen:



(XV) (XVIII)

Bei der bekanntermaßen großen Affinität des Trimethylamins zum Schwefeldioxid (und SO_3) wäre eine Eliminierung von $Me_3N{\cdot}SO_2$[6,7] auch unter den milden Reaktionsbedingungen, die bei Durchführung und Aufarbeitung der Versuche eingehalten wurden, durchaus verständlich.

Der Grund, daß es dazu - zumindest im Falle des Mesylchlorids - nicht kommt, wäre darin zu suchen, daß die Protonenwanderung im Addukt der Abdissoziation von $Me_3N{\cdot}SO_2$ zuvorkommt. Dieselbe Überlegung würde auch für das Chlormesylchlorid, wo ebenfalls kein Anzeichen einer Episulfonbildung festzustellen war (S.60), zutreffen.

Im übrigen sei bemerkt, daß, wie z.B. die Versuche von NEUREITER[52,53] zeigen, zur Durchführung der RAMBERG-BÄCKLUND-Reaktion von α-Chlorsulfonen wesentlich drastischere Mittel (z.B. Umsetzung mit 2n-KOH bei 100°) angewendet werden müssen (s.auch[34] und[73]).

d) Reaktionen des Mesylchlorids mit Trimethylamin in Acetonitril

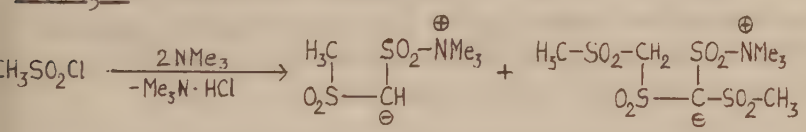
Wurde das FISCHER-Addukt[19] in Acetonitril mehrere Stunden zur Reaktion gebracht und das kristalline Rohprodukt kurz

mit wässrigem Methanol behandelt, dann war, wie die Untersuchungen zeigten, in beinahe quantitativer Ausbeute das Trimethylammoniumsalz der Mesylmethansulfonsäure, jedoch keine Spur des dimeren Sulfens gebildet worden.

Nach den Arbeiten von BÜCHER[12] war sichergestellt, daß die Umsetzung des Mesylchlorids mit Trimethylamin in Acetonitril in sehr guter Ausbeute zum Trimethylamin-Addukt des Mesylsulfens(XIV) führt, das, vor allem wenn es mit Trimethylaminhydrochlorid verunreinigt ist, sehr rasch zum Sulfonat hydrolysiert.

Setzt man 'in situ' Mesylchlorid mit 2 Molen Trimethylamin in Acetonitril um, dann kann, im Gegensatz zu den Umsetzungen in THF, sofort die Abscheidung von reinem Trimethylaminhydrochlorid beobachtet werden, d.h. es kommt nicht zur Ausbildung einer Eliminierungsvorstufe. Wird nach langsamen Auftauen das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser behandelt, dann verbleibt ein gewisser Anteil ungelöst. Die Vermutung, daß es sich hierbei um dimeres Sulfen (XIII) handelt, wird nicht bestätigt; vielmehr sind, nach Ausweis des IR-Spektrums, 5,3% Mesyl-(mesylmesyl)-sulfen-Trimethylaminaddukt(XVI) gebildet worden (vgl. BÜCHER, 1:1-Addukt).

In CH_3CN:



95% (XIV) 5% (XVI)

3. Mechanismus der Disulfen-Bildung

Die Bildung des Disulfens(XIII) aus Mesylchlorid ist, wie aus den vorstehend beschriebenen Versuchen einerseits und den umfangreichen Untersuchungen von BÜCHER[12] andererseits eindeutig hervorgeht, spezifisch an Trimethylamin als tert. Base gebunden und wird durch THF als Lösungsmittel sehr begünstigt.

In Acetonitril werden ausschließlich Mesylsulfen-Addukt (viel) und "2:1-Addukt" (wenig) gebildet, in Tetrahydrofuran entsteht neben Disulfen(XIII) hauptsächlich Äthylenepisulfon(XV) und wenig Mesylsulfen-Addukt(XIV). Mit Äthyl-diisopropylamin (ADA) erhält man weder Mesylsulfen-Addukt noch dimeres Sulfen.

Wie sind diese Sachverhalte zu erklären? Können die entstandenen Produkte auf einen einheitlichen, gemeinsamen Mechanismus zurückgeführt werden?

Allein die Tatsache, daß sich das hochreaktive Sulfen bis heute einem direkten Nachweis entzogen hat, zeigt, daß bei den in-situ-Verfahren, auf die man immer angewiesen ist, freies Sulfen - wenn überhaupt - in nur sehr geringer Stationärkonzentration haltbar sein wird: Es liegt in der Methode begründet, daß eine sofortige Weiterreaktion mit im Überschuß vorhandenen Partnern (sei es tert. Amin, nicht umgesetztes Sulfochlorid oder eingesetzte Diazoverbindung) unvermeidbar ist.

Eine direkte Dimerisierung von 2-Sulfen-Molekülen CH_2SO_2 ist daher schon aus rein statistischen Erwägungen heraus unwahrscheinlich. Die selbe Überlegung galt auch für die Dimerisierung des Benzoylsulfens (s.S. 8).

FISCHER-Addukt steht bei -20° und höher im Gleichgewicht mit seinen Komponenten Mesylchlorid und Trimethylamin, andererseits wird langsam Trimethylamin-hydrochlorid abgespalten unter intermediärer Bildung von Sulfen,

$$CH_3SO_2Cl + NMe_3 \rightleftharpoons CH_3SO_2Cl \cdot NMe_3 \xrightarrow{-Me_3N \cdot HCl} \left[CH_2{=}SO_2\right]$$

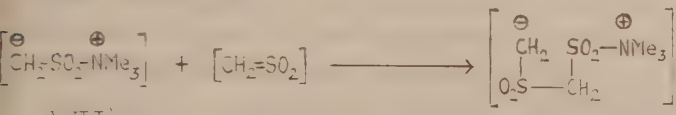
das durch überschüssiges Trimethylamin sofort zu einem Sulfen-Trimethylaminaddukt(XVII) stabilisiert werden wird.

$$\left[CH_2{=}SO_2\right] \xrightleftharpoons{+ NMe_3} \left[\overset{\ominus}{CH_2}\text{-}SO_2\text{-}\overset{\oplus}{NMe_3}\right] \qquad (XVII)$$

Das durch erhöhte Lebensdauer ausgezeichnete Addukt (XVII) kann - insbesondere bei höherer Temperatur, wo eine teil-

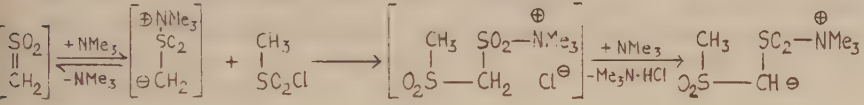
weise Rückdissoziation in Sulfen und Trimethylamin zu erwarten ist - zu einem attraktiven Partner werden, einmal für Sulfen (Weg A), aber auch für noch nicht der Eliminierung unterworfenes Sulfochlorid (Reaktion B):

Weg A:



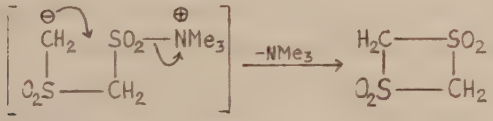
(XVII) (XVIII)

Weg B:



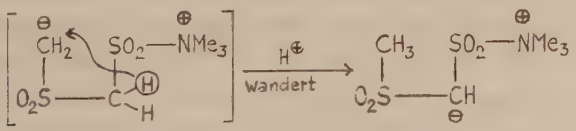
(XVII) (XIV)

Das auf Weg A gebildete Addukt (XVIII) würde in der angeschriebenen Form die Erwartungen für eine Vierringbildung zum dimeren Sulfen(XIII) gut erfüllen:



(XVIII) (XIII)

Die Cyclisierung zum Disulfen ist jedoch nur gewährleistet, wenn die Verdrängung des Trimethylamins aus dem Addukt (XVIII) erfolgt, bevor sich dieses durch Protonenwanderung zum bekannten Trimethylamin-Addukt des Mesylsulfens(XIV) stabilisiert:

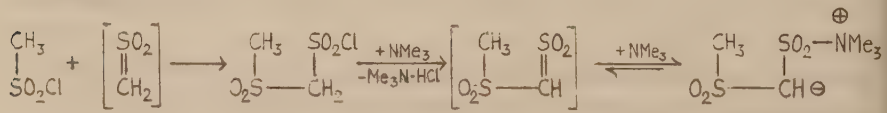


(XVIII) (XIV)

Ist die Proton-Wanderung rascher als die Eliminierung des Amins, dann tritt Stabilisierung zum BÜCHER-Addukt (XIV) ein, das dann keine Möglichkeit zur Bildung eines Dimeren mehr bietet. Ist die Methylgruppe des Mesylsulfens in irgendeiner Weise vorgebildet, dann sind die Weichen unabdingbar gestellt zu offenkettigen Produkten (Folgeprodukte des BÜCHER-Addukts oder des Mesylmesylchlorids), eine nachträgliche Anionisierung der Methylgruppe in α-Stellung (die zur Bildung des Disulfens gefordert werden muß) ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten und energetisch nicht sinnvoll.

So kann die Reaktion von Mesylchlorid mit Sulfen (Weg C), ebenso wie der Reaktionsweg B, wohl zum Mesylsulfen-Trimethylaminaddukt(XIV), nicht aber zum dimeren Sulfen führen:

Weg C:



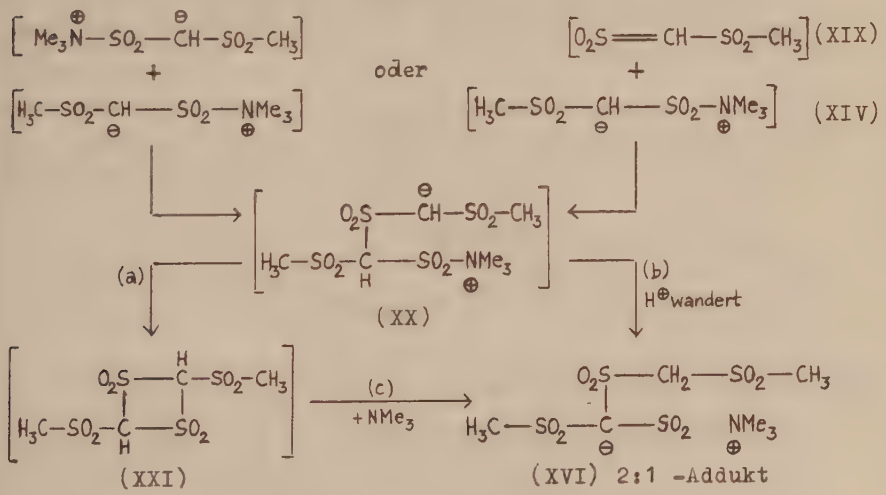
(XIX) (XIV)

Der über ein Sulfen-Addukt (XVIII) formulierte Reaktionsverlauf (Weg A) würde auch erklären können, wieso die Ausbeuten an Disulfen relativ gering bleiben und woher die starke Lösungsmittelabhängigkeit herrührt: Das Disulfen wird ausschließlich über das Addukt (XVIII) gebildet, Mesylsulfen hingegen kann, muß aber nicht über (XVIII) entstehen (Weg A, B oder C).

Wird das Addukt (XVIII) durch das Lösungsmittel so gut stabilisiert, daß eine Protonenwanderung eintreten kann, bevor das Amin eliminiert (Acetonitril), dann wird Mesylsulfen (BÜCHER-Addukt, in guter Ausbeute) gebildet, erfolgt keine oder schlechte Stabilisierung durch das Lösungsmittel (Äther, THF), dann ist für (XVIII) die Chance gegeben, zu cyclisieren (Dimeres, in geringer Ausbeute); nebenher kann BÜCHER-Addukt (oder Folgeprodukt) in mehr oder weniger großer Ausbeute entstehen, was auch beobachtet wurde.

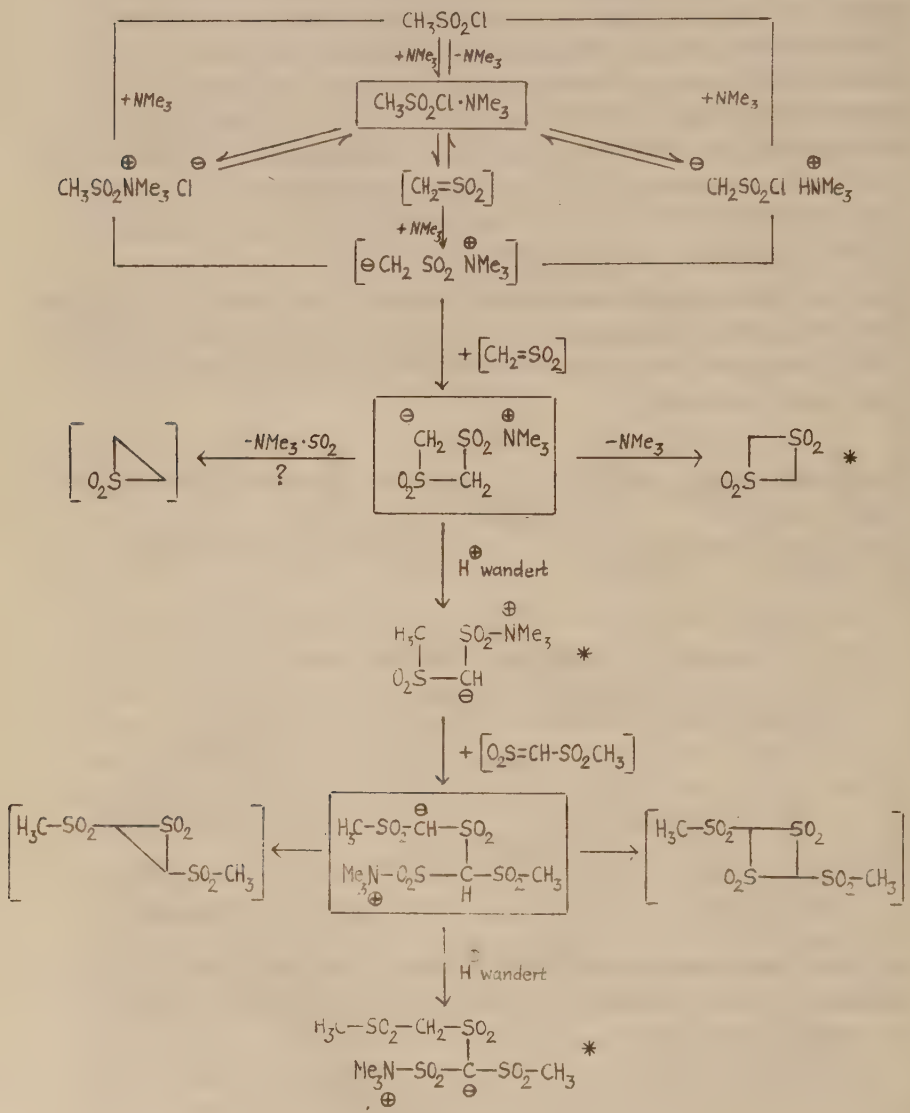
Die Tatsache, daß bei der Umsetzung von Mesylchlorid mit Trimethylamin in Acetonitril auch sog. 2:1-Addukt[12] gefunden wurde, dürfte auf einen analogen Mechanismus zurückzuführen sein, wie die Bildung des Mesylsulfen-Trimethylaminaddukts über Addukt (XVIII): Treten zwei Moleküle Mesylsulfen-TMA-Addukt (XIV) oder, was bei höherer Temperatur ebenso wahrscheinlich ist, 1 Molekül Addukt (XIV) mit einem freien Mesylsulfen(XIX) in Reaktion, dann wird intermediär ein Addukt (XX) gebildet, das wie (XVIII) (s.S.41) prädestiniert wäre, unter Amin-Eliminierung das Vierring-Disulfon (XXI), 2.4-Dimesyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid, zu bilden (a).

Daß es hierzu nicht kommt, ist verständlich, denn die Tendenz, daß (XX) unter Wanderung eines Protons ins bekannte 2:1-Addukt (XVI) übergeht (b), ist unvergleichlich viel größer als beim Mesylsulfen-Addukt.



Es ist daher auch höchst unwahrscheinlich, daß das 2:1-Addukt auf dem "Umweg" a)-c) entstanden ist (vgl. hierzu G. WALZ[97]).

Schema III: Reaktionen des Mesylchlorids mit Trimethylamin in THF und CH_3CN (* isolierte Verbindung)



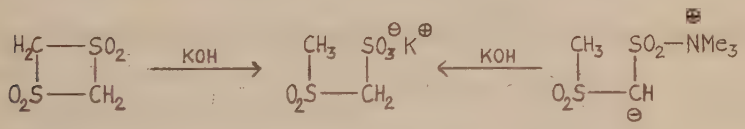
4. Chemisches und physikalisches Verhalten des Disulfens

Trotz seiner Ringspannung erweist sich das dimere Sulfen, das systematisch als 1.3-Dithietan-1.1,3.3-tetroxid zu bezeichnen wäre, als thermisch äußerst stabil: Die reine Substanz zersetzt sich erst über 280° unter Braunfärbung.

Das in den meisten Solventien schwerlösliche Disulfen kann aus Dimethylformamid (DMF) oder wässrigem Dimethylsulfoxid (DMSO) umkristallisiert werden. Bei sehr langsamer Kristallisation in DMF erhält man (XIII) in Form farbloser, stark lichtbrechender, rhomboedrischer Plättchen.

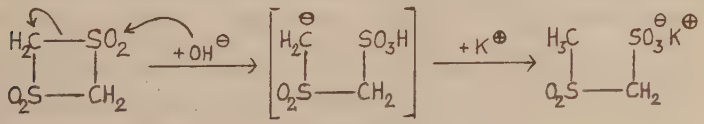
Die auffälligste Eigenschaft des Disulfens ist seine Empfindlichkeit gegen Basen bei völliger Stabilität gegen Säuren, selbst gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure. Während Trimethylamin, Triäthylamin und Pyrrolidin unter Wasserausschluß auch in der Wärme keine Veränderung bewirken, tritt mit wässrigen Aminen langsam, mit verd. Laugen momentan Ringöffnung ein.

Mit Kalilauge entsteht Kalium-mesylmethansulfonat(XXIV), das mit einem aus Trimethylaminaddukt des Mesylsulfens (XIV) und Kalilauge gewonnenen Präparat identisch ist.



(XIII) (XXIV) (XIV)

Es ist wahrscheinlich, daß die Ringöffnung mit einem Angriff der OH-Ionen an der SO_2-Gruppe und nicht mit einer Anionisierung der hochaciden Methylen-gruppen beginnt:

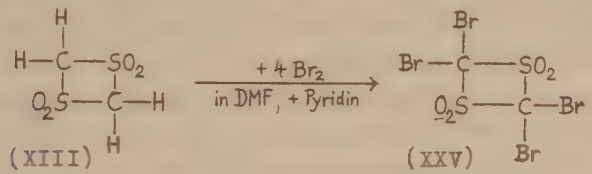


Die Empfindlichkeit des Disulfens gegenüber wässrigen Basen und Alkoholat ist so groß, daß es beinahe unmöglich ist, Derivate unter Erhalt der Vierring-Struktur darzustellen. Hinzu kommt, daß das Disulfen in saurem Medium auch mit den drastischsten Methoden nicht zur Reaktion gebracht werden kann, und daß die Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln sehr gering ist. Es kommen lediglich in Frage: DMF, DMSO, Hexamethylphosphorsäuretriamid und evtl. Dioxan.

Die folgenden, vergeblichen Versuche sollen dies unterstreichen

1. XIII/EtOH/CH_3J $\xrightarrow[20^\circ]{\text{2n-NaOH}}$ kein Methylierungsprodukt
2. XIII/DMF/CH_3J $\xrightarrow[20^\circ]{\text{2n-NaOH}}$ kein Methylierungsprodukt
3. XIII/DMF/CH_3J $\xrightarrow[20^\circ]{\text{Pyridin}}$ unverändertes Disulfen
4. XIII/DMF $\xrightarrow[\text{Na}(HCO_3)_2,\ 20^\circ]{\text{Dimethylsulfat}}$ kein Methylierungsprodukt
5. XIII/DMF/Py $\xrightarrow[20^\circ]{\text{Dimethylsulfat}}$ kein Methylierungsprodukt
6. XIII/Äther $\xrightarrow[20^\circ]{CH_2N_2,\ 8\ d}$ unverändertes Disulfen
7. XIII/DMF $\xrightarrow[0^\circ]{\text{Chlor}}$ keine Chlorierungsprodukte
8. XIII $\xrightarrow{\text{mit } PCl_5 \text{ verrieben}}$ keine Chlorierungsprodukte
9. XIII $\xrightarrow[200^\circ,\ 2\ \text{Min.}]{\text{konz.}H_2SO_4/\text{konz.}HNO_3}$ unverändertes Disulfen
10. XIII $\xrightarrow[200^\circ,\ 2\ \text{Min.}]{\text{konz.}H_2SO_4/KNO_3}$ unverändertes Disulfen
11. XIII/Dioxan $\xrightarrow[1\ \text{Std.},101^\circ]{\text{Piperidin},CH_2O}$ kein Umsetzungsprodukt

Umso überraschender war es daher, daß es gelang, auf sehr einfachem Weg eine vollständige Bromierung des Disulfens zu erreichen. Behandelt man die Lösung von (XIII) in DMF und wenig Pyridin bei Raumtemperatur mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung, so erhält man nach 30 Min. beim Eingießen in Wasser die kristalline Tetrabrom-Verbindung (XXV), die aus Methanol umkristallisiert werden kann.



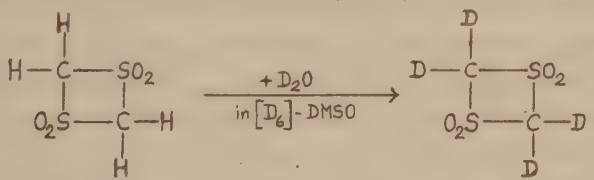
(XIII) (XXV)

(XXV) zersetzt sich ab 210° unter Braunfärbung.

Im IR-Spektrum (KBr) erscheinen nur vier Banden bei 1375 (SO_2 asymm.), 1155 (SO_2 symm.), 825 und 695cm^{-1}. Es sind keine CH-Absorptionen festzustellen.

(XXV) wird, im Gegensatz zum Disulfen selbst, bereits durch trockenes Triäthylamin angegriffen, in 2n-NaOH zersetzt sich die Tetrabrom-Verbindung unter Gelbfärbung und starker Erwärmung. In Säuren ist (XXV) völlig stabil, es kann in konz. Schwefelsäure bis auf 200° erhitzt werden.

Das durch Erhitzen von (XIII) mit D_2O in $[D_6]$-DMSO zugängliche Tetradeutero-Derivat (XXVI)



(XIII) (XXVI)

zeigt im IR-Spektrum (in KBr) Banden bei 2150/2270 (CD), 1350 (SO_2 asymm.), 1150 (SO_2 symm.), 1020 und 825cm^{-1}.

Die Störung im Bereich der SO_2-Valenzschwingungen, die beim $[H_4]$-Disulfen (XIII) zu beobachten ist (s.S.63), wird durch Substitution der H-Atome beseitigt.

NMR-Spektren des Disulfens

Die NMR-Spektren (60 MHz) von (XIII) zeigen die vier Protonen als Singulett bei $\tau = 3.62$ (in DMF); $\tau = 3.58$ (in DMSO); $\tau = 3.43$ (in Hexamethylphosphorsäuretriamid) und $\tau = 3.13$ (in Pyridin)+. Das bedeutet gegenüber offenkettigen Disulfonylmethanen (s.Tab. II) eine Verschiebung von 0,5 bis 1 ppm nach tieferem Feld, verursacht durch die beträchtliche Ringspannung des Disulfens.

Werden Disulfen und Dimethylsulfon (als Integrationsstandard) im Verhältnis ihrer Molekulargewichte eingewogen, dann erhält man in DMSO exakt ein Protonenverhältnis von 4:6.

Zugabe von Triäthylamin zu Lösungen von (XIII) führt zu starker Signalverbreiterung, die durch überschüssige Trifluoressigsäure rückgängig gemacht wird. Bei Zugabe von Triäthylamin und Wasser verschmelzen H_2O- und CH_2-Signal von (XIII) zu einem gemeinsamen Signal, das sich mit zunehmendem Wassergehalt nach höherem Feld verschiebt.

Ähnliche Austauschphänomene, die auf die hohe CH-Acidität zurückzuführen sind, findet man bei der etwas schwächer CH-aciden Modellsubstanz $(C_6H_5SO_2)_2CH_2$. Tab. III zeigt zahlenmäßige Beispiele für diesen Effekt.

Tabelle II: NMR-Signale von Disulfonylmethanen (τ-Werte)+

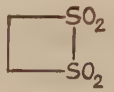
	Disulfen	$(C_6H_5SO_2)_2CH_2$	$(CH_3SO_2)_2CH_2$
Pyridin	3.13	3.69	4.06
HMP	3.43	-	-
DMSO	3.58	4.10	4.60
DMF	3.62	4.20	-
$CDCl_3$	-	5.20	-
F_3CCOOH	-	-	5.00

+ TMS als innerer Standard.

Tabelle III: Signalverbreiterung und Mischsignale (τ-Werte)

LM	Base H_2O/ Säure	Disulfen Signal (τ)	HWB$^+$	$(C_6H_5SO_2)_2CH_2$ Signal (τ)	HWB$^+$
DMSO		3.58 s	6Hz	4.10 s	2Hz
	$+H_2O$,$+NEt_3$	5.80 s	4,5Hz	6.00	19Hz
	+Disulfen	5.30 s	6Hz		
	$+H_2O$	6.10,Mischsignal	6,5Hz		
	NEt_3	3.70	32Hz	4.78	34Hz
	$+NEt_3$	3.88	27Hz	4.97	19Hz
	$+NEt_3$	3.95	18Hz		
	$+F_3CCOOH$	3.58 s	7Hz		
	$+H_2O$	5.55,Mischsignal	31Hz	6.20	5,5Hz
DMF		3.62 s		4.20 s	4Hz
	$+NEt_3$	4.22	17Hz		
	$+H_2O$	5.67,Mischsignal	25Hz	4.20 s	
	NEt_3			extreme Signalverbreiterung	

Die Struktur (XIII) des Disulfens wird auch durch ^{13}C-Resonanz-Messungen++ gut bestätigt. Danach betragen die Transringkopplungen $^3J_{cis}$= +3,5Hz und $^3J_{trans}$= -1,5Hz, die Geminal-Kopplungen ergeben sich zu $^2J_{gem}$= -12,5Hz. Diese Werte wären mit der Struktur eines 1.2-Dithietan-tetroxids (XIII') nicht zu vereinbaren.



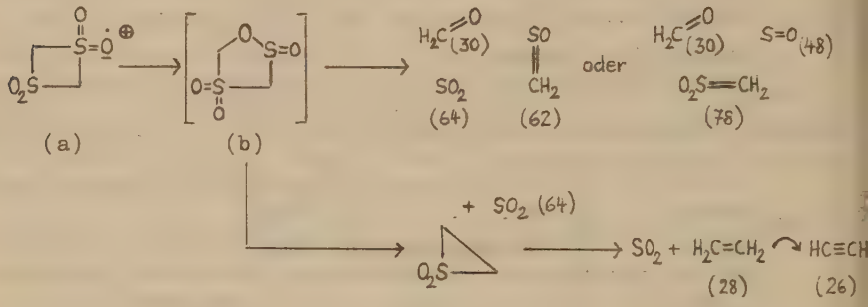
(XIII')

+ HWB = Halbwertsbreite

++ Prof. BRAILLON (Caen), Privatmitteilung

Die osmometrische Bestimmung (in DMF: 159) und das Massenspektrum entsprechen dem für das Disulfen $C_2H_4O_4S_2$ (156,17) berechneten Molekulargewicht.

Die Fragmentierung beginnt wahrscheinlich mit der Ionisierung an einem der Sauerstoffe der Sulfongruppen (a), gefolgt von einer Umlagerung zum neuen Radikal-Kation (b), das in die angegebenen Bruchstücke zerfällt. Als größtes Fragment erscheint im Massenspektrum das Sulfen (m/e = 78), und es erscheint fraglich, ob das ionisierte Äthylen (mit m/e = 28) über Äthylenepisulfon, (das im Spektrum nicht gefunden wird) gebildet wurde (vgl. dazu[71]).



Es muß, wenngleich die Alternativ-Struktur (B)[45] des Disulfens eine Deutung des Massenspektrums erleichtern würde,

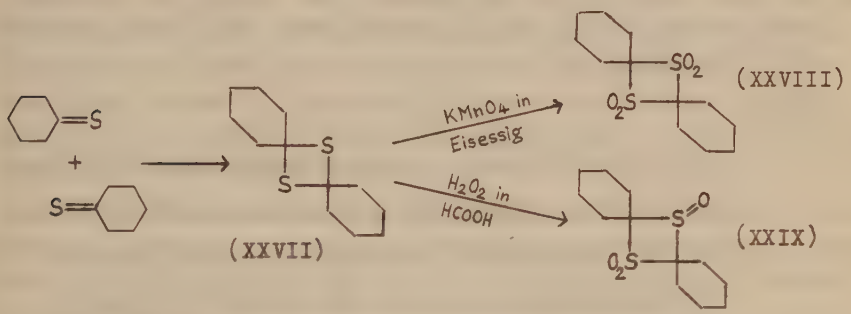
aus drei wesentlichen Gründen die Vierringstruktur (A) vorgezogen werden:

1. Das IR-Spektrum des Disulfens (s.S.63) und vor allem des Tetrabrom-derivats (S.47) zeigen eindeutige Sulfonbanden, eine Sulfinatstruktur ist auszuschließen.

2. Die Ringöffnung mit Laugen führt zum bekannten Mesylmethansulfonat (XXIV), was nur aus (A) zu erklären ist.

3. Die hohe CH-Acidität und völlige magnetische Gleichwertigkeit der Wasserstoffe ist mit Struktur (B) nicht zu vereinbaren.

Um ganz sicher zu gehen, daß es sich beim Disulfen um ein Vierring-1.3-disulfon handelt, sollte ein Vergleich angestellt werden mit den durch R. MAYER und A.R. KATRITZKI[36,38,39] auf anderem Wege synthetisierten Analogverbindungen. Dazu wurde das durch Dimerisierung von rotem Thiocyclohexanon erhaltene, kristalline 2.2,4.4-Bis-pentamethylen-1.3-dithietan(XXVII) wie angegeben mit $KMnO_4$ in Eisessig zum Disulfon(XXVIII) oxydiert+.



2.2,4.4-Bis-pentamethylen-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid (oder: "Bis-2.4-pentamethylen-disulfen(XXVIII)") hat die Erwartungen bestätigt: Es besitzt, wie das Disulfen(XIII) einen sehr hohen Schmelzpunkt von 250°, ist gegenüber konz. Säuren stabil und hat ein ähnlich einfaches IR-Spektrum (KBr) mit etwas aufgespaltenen, doch klaren Sulfonbanden bei 1120/1155 bzw. 1320/1330cm^{-1}.

Überraschenderweise ist (XXVIII) auch gegenüber Laugen weitgehend unempfindlich, es erleidet beim Behandeln mit 5n-NaOH in der Hitze keine Ringöffnung.

+ Nach K.RIETH[76] wird bei der Umsetzung von Cyclohexansulfochlorid mit TMA in THF kein (XXVIII) gebildet.

Beim Versuch, wegen der Schwerlöslichkeit von (XXVII) in Eisessig die Oxidation mit Perhydrol in Ameisensäure bei Raumtemperatur durchzuführen, wurde kein Disulfon erhalten. Es kam nur zur teilweisen Oxidation zu (XXIX), das in 75% Ausbeute gebildet wurde[41,44,91,101].

(XXIX), systematisch als 2.2,4.4-Bis-pentamethylen-1.3-dithietan-1,3.3-trioxid zu bezeichnen, erhält man in Form feiner Nadeln vom Schmp. 134-135° (aus Äthanol). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt neben kräftigen Sulfonbanden (1130/1150 bzw. 1300/1320cm^{-1}) eine für Sulfoxide typische und starke Absorption bei 1055 und 1070cm^{-1}.

Analyse:			
	Ber.	O 17.37	S 23.18
	Gef.	O 17.35	S 23.04

Durch Oxidation mit $KMnO_4$/Eisessig kann (XXIX) ins Disulfon (XXVIII) übergeführt werden.

E. Versuche zur Darstellung substituierter Disulfene

Umsetzungen von Äthansulfochlorid, β-Phenyläthansulfochlorid, Phenyl-methansulfochlorid, p-Nitrophenyl-methansulfochlorid und Chlor-methansulfochlorid mit Trialkylaminen.

Nachdem die Suche nach einem dimeren Sulfen beim Methansulfochlorid überraschend zum Erfolg führte, lag es nahe, substituierte Methansulfochloride ähnlichen Bedingungen (Trimethylamin, Tetrahydrofuran) zu unterwerfen, in der Hoffnung, die dort gewonnenen Ergebnisse und Sachverhalte hier wiederzufinden und bestätigen zu können.

1. Äthansulfochlorid

a) Mit Trimethylamin in THF

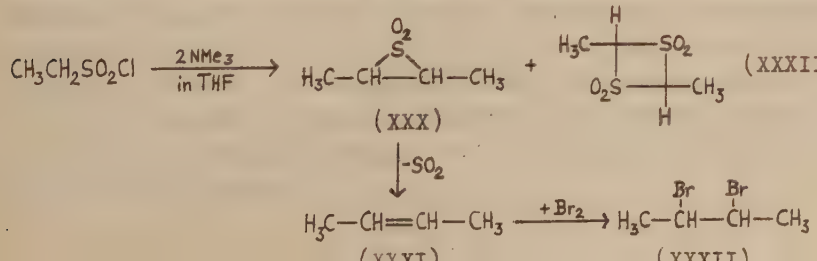
Beim langsamen Eintropfen von Äthansulfochlorid in eine auf -70° gekühlte Vorlage der doppeltmolaren Menge Trimethylamin

in THF bildet sich ein sehr feiner, weißer Niederschlag, der beim langsamen Auftauen ocker- bis sandfarben wird, wenn die Temperatur +15° überschritten hat. Entfernt man nach längerem Nachrühren (20 Std. und mehr) vorsichtig das Lösungsmittel, dann verbleibt ein ockergelbes, trocken wirkendes Pulver, das sich in Wasser vollständig löst. Läßt man die wässrige Lösung kurze Zeit bei Raumtemperatur stehen, dann kann deutlicher SO_2-Geruch wahrgenommen werden und gleichzeitig setzt eine kräftige Gasentwicklung ein. Der Verdacht liegt nahe: Es wird Buten-2-episulfon(XXX) entstanden sein, das bei RT in SO_2 und (wasserunlösl.) Buten-(2) zerfällt.

Es wurde daher in einem neuen Ansatz versucht, durch Ausschütteln der wässrigen Phase mit Chloroform das Episulfon (XXX) isolieren zu können, was tatsächlich gelang: Nach vorsichtigem Abdestillieren der getrockneten organischen Phase blieb ein orangegelbes, dünnflüssiges Öl zurück, das starken SO_2-Geruch zeigte und dessen IR-Spektrum die für Episulfone typischen, nach kürzeren Wellen verschobenen Sulfonbanden (1155 und 1280cm^{-1}) aufwies. Ausbeute: ca. 50% d.Th.

Durch thermische Zersetzung von (XXX) bei 70° wurde in quantitativer Ausbeute Buten-(2) gebildet, das eine vorgelegte Bromlösung rasch entfärbte und als 2.3-Dibrombutan(XXXII) identifiziert wurde.

Ließ man das orangegelbe Öl des Buten-2-episulfons (evtl. mit wenig Methanol versetzt) einige Tage stehen, dann konnte man am Boden des Gefäßes eine allmähliche Kristallisation feiner, stark glänzender Kristalle, die auf dem Tonteller getrocknet wurden, beobachtet werden. Die anschließenden Untersuchungen ließen keine Zweifel mehr aufkommen, daß es sich hierbei um ein neues dimeres Sulfen (XXXIII) handelte, dessen Ausbeute jedoch nicht über 0,2-0,5% d.Th.(!) gesteigert werden konnte.



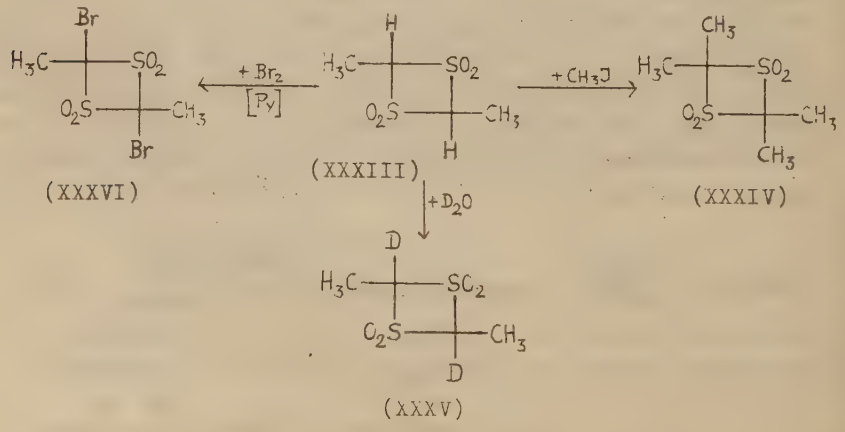
(XXXIII), 2.4-Dimethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid, besitzt einen Schmelzpunkt von 210-212°(Zers.) und ist in den meisten Lösungsmitteln löslich.

Das IR-Spektrum von (XXXIII) zeichnet sich durch große Einfachheit aus und ist mit dem Spektrum des Disulfens (S.63) beinahe deckungsgleich: Banden bei 2800-2930 (CH, schwach), 1390/1440 (CH, schwach), 1340 (SO_2 asymm.), 1180/1090 (SO_2, gekoppelte Schwingungen) und 790cm^{-1}.

Das für $C_4H_8O_4S_2$ berechnete Molekulargewicht (184,2) wird durch das Massenspektrum bestätigt, die Fragmentierung des Moleküls wird nach dem selben Schema, wie beim Disulfen bereits erläutert, ablaufen: m/e = 92 ($CH_3CH=SO_2$), 76 ($CH_3CH=SO$ 64 (SO_2), 56 ($CH_3CHCHCH_3$), 48 (SO), 32 (S,O_2) und 28 (CH_3CH).

2.4-Dimethyl-disulfen (XXXIII) wird durch konz. Schwefelsäure auch in der Hitze nicht angegriffen, zeigt jedoch auch gegenüber verd. Laugen, zumindest in der Kälte, eine gewisse Stabilität, was die Darstellung von Derivaten erleichtert. So läßt sich z.B. durch Umsetzung von (XXXIII) mit Methyljodid in alkalisch-methanolischer Lösung leicht und in guter Ausbeute das 2.2,4.4-Tetramethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid (XXXIV) darstellen, das durch vollständige Methylierung des Disulfens nicht zugänglich war.

(XXXIV) ist eine kristalline, weiße Substanz mit einem Zersetzungspunkt um 330°(!).



Im IR-Spektrum (KBr) erkennt man sofort wieder das von dieser Verbindungsklasse gewohnte Bild: Starke Sulfonbanden bei 1320 (SO_2 asymm.), 1165 und 1085cm^{-1} (gekoppelte Schwingungen), ferner CH-Absorptionen bei 2900 (schwach) und 1440cm^{-1} (stark). Die Banden bei 920, 865 und 704cm^{-1} können nicht sicher zugeordnet werden.

Im Massenspektrum erscheint der für $C_6H_{12}O_4S_2$ berechnete Massenspeak bei m/e = 212.

Durch Auflösen von (XXXIII) in wenig [D_6]-DMSO und Zugabe von D_2O erhält man die 2.4-Dideuterio-Verbindung (XXXV) in Form feiner Nadeln. Die teilweise Deuterierung führt nicht - wie beim Disulfen - zur vollständigen Aufhebung, sondern nur zu einer Verschiebung der Fermi-Kopplung im Bereich der symmetrischen SO_2-Schwingung nach längeren Wellen: SO_2 asymm. bei 1325, SO_2 symm. bei 1150/1060cm^{-1}. Die CD-Schwingungen bei 2100-2200cm^{-1} sind kaum zu erkennen.

Versetzt man die Lösung von (XXXIII) in Dimethylformamid mit wenig Pyridin und Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung und gießt anschließend in Wasser, dann fällt die Dibromverbindung (XXXVI) in Form eines ockerbraunen Pulvers aus. Mangels Substanz musste auf eine Reinigung und Aufnahme eines NMR-Spektrums verzichtet werden.

2.4-Dimethyl-2.4-dibrom-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid (XXXVI) zeigt im Infrarot (KBr) zwei sehr scharfe Sulfonbanden bei 1340 und 1150cm^{-1}, eine mittelstarke Bande bei 1060cm^{-1} dürfte darauf hindeuten, daß die Fermi-Kopplung der symm. SO_2-Schwingung noch nicht völlig aufgehoben ist. Die übrigen Absorptionen bei 1375/1420 (CH), 795 und 675cm^{-1} sind schwach.

b) Mit TMA in THF, modifizierte Aufarbeitung

Wurde der nach a) gewonnene Ansatz zunächst mit Chloroform, einigen Tropfen Pyridin und Brom versetzt, nach einer Reaktionszeit von ca. 20 min. Wasser zugegeben und im Scheidetrichter ausgeschüttelt, dann bildete sich an der Grenzschicht Wasser/Chloroform ein fast weißer Niederschlag, der abgetrennt und getrocknet wurde.

Diese Substanz, Schmp. 238° (Zers.), ließ im IR-Spektrum (KBr) ein Sulfonat vermuten: Ein breiter, Sulfonat-Trog von 1200-1400cm^{-1}, scharfe Banden bei 1050 (SO_3?), 970 und 800cm^{-1}. Im Bereich von 2300-2650cm^{-1} konnte die Existenz von NH-Schwingungen nicht ausgeschlossen werden.

Daß es sich tatsächlich um ein "Sulfonat" handeln mußte, war aus dem Schwefel-Sauerstoff-Verhältnis der Analyse (S.10) zu ersehen, doch ließen sich die gefundenen Werte nur mit der Summenformel $C_3H_9NO_3S$ vereinbaren. Das konnte, von der Entstehungsgeschichte her betrachtet, nur die Additionsverbindung $(CH_3)_3N{\cdot}SO_3$ (XXXVII) sein, die zum Salz (XXXVIII) hydrolisieren sollte.

$$(CH_3)_3N{\cdot}SO_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H\ \overset{\ominus}{HSO_4}$$

(XXXVII) (XXXVIII)

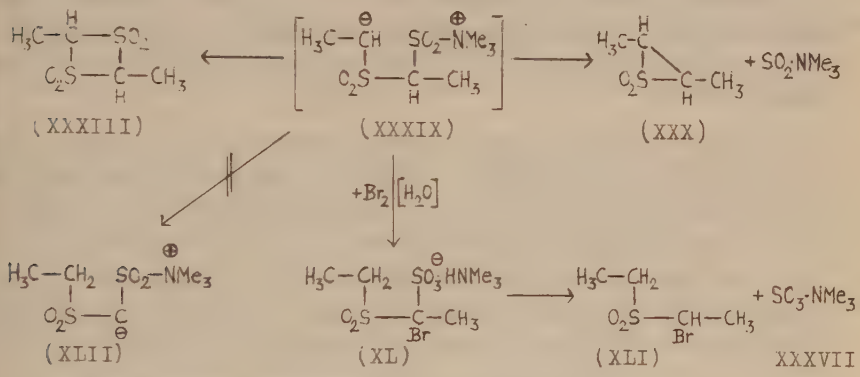
(XXXVII) ist, wie aus der Literatur[6,7,8] bekannt, eine kristalline Substanz vom Schmp. 239° (aus Wasser), die aus SO_3 und Trimethylamin in einem inerten Lösungsmittel dargestellt werden kann. Das aus dem obigen Ansatz in 3% Ausbeute (bez. auf eingesetztes Sulfochlorid) gewonnene Produkt ist mit authentischem Material identisch.

Aus der getrockneten organischen Phase (Chloroform) erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbes, aromatisch riechendes Öl, das ein Gemisch aus Buten-(2)-episulfon (XXX) und 2.3-Dibrom-butan darstellt. Nach längerer Zeit kristallisiert, wie unter a), eine geringe Menge an Dimerem (XXXIII).

Die Isolierung von (XXXVII) darf wohl als Stütze dafür gewertet werden, daß - wie beim Disulfen eingehend diskutiert - die Bildung des Episulfons (XXX) einerseits und des dimeren Sulfens (XXXIII) andererseits auf eine gemeinsame Vorstufe, das Amin-Addukt (XXXIX) zurückgeführt werden kann.

Wann und wie es zur Oxidation des als "Abgangsgruppe" dienenden SO_2-Trimethylamin-Addukts (das sehr hydrolyseempfindlich ist) kommt, konnte nicht geklärt werden. Es ist möglich, daß die Bildung einer Brom-sulfonsäure (XL), dabei eine Rolle spielt.

.ie der Versuch a) eindeutig zeigt, ist das Entstehen des Buten-(2)-episulfons keineswegs auf eine RAMBERG-BÄCKLUND-Reaktion, die vom α-Brom-sulfon (XLI) ausgehend möglich wäre, angewiesen. Eine dem BÜCHER-Addukt entsprechende Verbindung (XLII) konnte in beiden Ansätzen nicht gefunden werden.



c) Mit TMA in Äther

Macht man, unter den selben Bedingungen, die Umsetzung von Äthansulfochlorid mit der doppeltmolaren Menge Trimethylamin in Äther als Lösungsmittel, dann gelingt es nicht, Dimeres (XXXIII) zu isolieren, obgleich - wie bei verschiedenen Temperaturen entnommene Proben im IR bestätigten - eine dem FISCHER-Addukt ähnliche Eliminierungsvorstufe gebildet wird. Die Eliminierung von Trimethylamin-hydrochlorid beginnt jedoch, wie die IR-Spektren der entnommenen Proben (in KBr) zeigen, im Gegensatz zum Mesylchlorid bereits bei Temperaturen unter -30°. Dieser Tatsache wurde bei allen Ansätzen mit Äthansulfochlorid durch eine tiefere Anfangstemperatur (-60 bis -70°) Rechnung getragen.

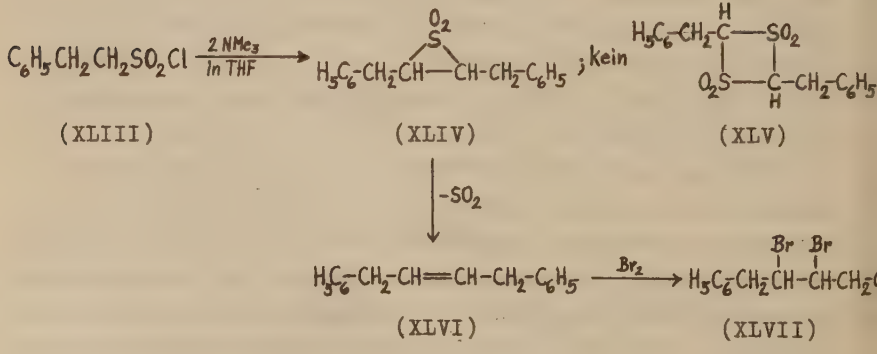
Wieso die Bildung von dimeren Sulfenen so spezifisch durch Tetrahydrofuran als Lösungsmittel begünstigt wird, darüber lassen sich nur Mutmaßungen anstellen. Es ist wahrscheinlich, daß eine Verknüpfung mehrerer günstiger Faktoren (Ausbildung eines "FISCHER-Addukts", verzögerte Protonenwanderung im Addukt, Unterdrückung der Sulfochlorid-Reaktion) zusammentrifft.

2. β-Phenyläthansulfochlorid

Auch bei den Umsetzungen von β-Phenyläthansulfochlorid(XLIII) mit Trimethylamin in THF gelang bei der selben Reaktionsführung wie unter 1.) und vorsichtiger Aufarbeitung die Isolierung von 1.4-Diphenyl-buten-(2)-episulfon(XLIV) in einer Ausbeute von 34%. Wenn zum festen, fast weißen Rohprodukt Wasser gegeben wurde, kristallisierte (XLIV) in farblosen, derben Tafeln vom Schmp. 35°.

Im IR-Spektrum (KBr) waren die sehr charakteristischen Sulfonbanden bei 1135 und 1295cm^{-1} nicht zu übersehen. Die Identifizierung des Episulfons erfolgte durch Pyrolyse bei 70-100°, wobei unter heftiger SO_2-Entwicklung 1.4-Diphenyl-buten-(2) (XL), das aus Methanol in langen Nadeln kristallisierte, gebildet wurde. Die Bromierung von (XLVI) in Wasser führte zum Dibrom-Produkt (XLVII), glänzende Schuppen vom Schmp. 83-85°.

Der in Wasser lösliche Anteil des Ansatzes wurde hier nicht weiter untersucht, es ist daher nicht auszuschließen, daß eine größere Menge des (wegen seines niedrigen Schmelzpunkts) schlecht kristallisierenden Episulfons in öliger Form enthalten war. Ein "dimeres Sulfen" (XLV) konnte nicht gefunden werden, evtl. lag die Ausbeute unter der Nachweisgrenze.



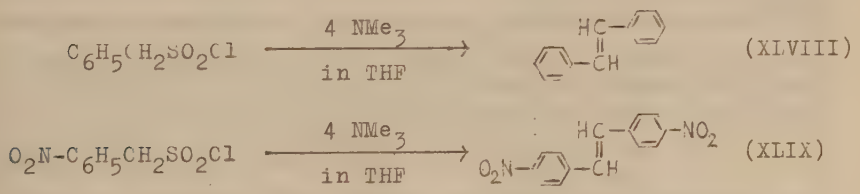
3. Phenyl- und p-Nitrophenyl-methansulfochlorid

Bei der Umsetzung dieser beiden Sulfochloride wurde die Chance, ein Dimeres zu finden, von vornherein sehr gering eingeschätzt, denn es war hinreichend bekannt, daß hier die Stilben-Bildung den anderen Reaktionen immer den Rang abläuft, es sei denn, es wurde - in situ - ein guter Abfänger zugesetzt. Das gilt sowohl für die Sulfochloridmethode[22,40,41,44,91,98], als auch bei der Sulfen-Generierung aus den entsprechenden Diazoverbindungen[13,50,85].

Die Sulfochloride, in Tetrahydrofuran gelöst, wurden bei -60° langsam in eine Vorlage von zwei Molen TMA/THF eingetropft, wobei an der Eintropfstelle im Falle des Phenylmethansulfochlorids eine leichte, beim p-Nitrophenyl-methansulfochlorid eine kräftige Gelbfärbung zu beobachten war, die nach wenigen Sekunden wieder verschwand (freies Sulfen?). Gleichzeitig bildete sich ein feiner Niederschlag und die Lösungen färbten sich beim Auftauen bis -20° über Nacht ockergelb bzw. kräftig indischgelb.

Beiden Mischungen wurden - in Abänderung der bisherigen Arbeitsweise - bei -20° nochmals 2 Mol Trimethylamin zugesetzt, dann binnen 48 Std. auf Raumtemperatur gebracht und wie üblich aufgearbeitet.

Die Identifizierung der Niederschläge ergab, daß 63% trans-Stilben (XLVIII) und 43% gelbes trans-p,p'-Dinitro stilben (XLIX) gebildet worden waren.



(XLVIII)

(XLIX)

4. Chlormethansulfochlorid (Chlormesylchlorid)

Wird die Reaktionsmischung aus Chlormesylchlorid und Trimethylamin in Tetrahydrofuran langsam von -60° auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, dann bleibt ein gelblich-weißes Produkt zurück, das starken SO_2-Geruch zeigt. Nach Auflösen in Wasser verbleibt ein größerer fast weißer Rückstand, der mit Methanol gewaschen und getrocknet wird.

Im IR-Spektrum (KBr) dieses kristallinen Umsetzungsprodukts (im folgenden als "Addukt 57" bezeichnet), erscheinen folgende Banden: 2800-2940 (CH), 1450/1475 (CH), 1310/1340 (SO_2asymm.), 1120/1140/1170 (SO_2 symm.), 1025, 965/980, 865 (CS?), 780 und 730cm^{-1}. Das Spektrum hat gewisse Ähnlichkeit zum Mesylsulfen-Trimethylamin-addukt (XIV), die starke Aufspaltung im Bereich der symm. SO_2-Schwingungen läßt jedoch vermuten, daß das Molekül komplizierter gebaut ist. Das geht auch aus den NMR-Spektren hervor, die von der reinen, aus Acetonitril umkristallisierten Substanz vom Schmp. 126-128° aufgenommen wurden.

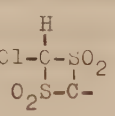
Die τ-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle IV zusammengefaßt (gemittelte Integrationswerte in Klammern).

Tabelle IV: NMR-Werte von "Addukt 57" (τ).

Pyridin	F_3C-COOH	D_6-DMSO	CD_3CN	Morpholid 57 in D_6-DMSO
3.15 (1)	3.67 (1)			
		4.05 (1)	4.05 (1)	
4.06 (2)	4.83 (2)	4.58 (2)	4.62 (2)	4.53 (2)
4.16 (2)		4.70 (2)	4.71 (2)	4.80 (2)
	6.24 (1)			
7.00 (9)	6.84	6.88 (9)	7.00 (20)	6.33 (4)
	6.94 (9)	7.23 (9)		6.67 (?)
7.48 (1)				

Es ist nicht gelungen die Konstitution dieser Substanz der Zusammensetzung $(C_5H_{11}NO_4S_2Cl_2)_n$ aufzuklären und die NMR-Signale eindeutig zuzuordnen, jedoch gibt es Anhaltspunkte dafür, daß es sich um ein Dimeres handeln könnte:

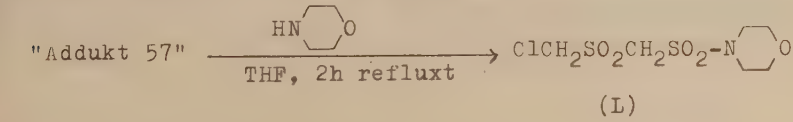
1. Das chemische Verhalten: "Addukt 57" ist alkalilabil, kann aber aus H_2SO_4 konz./H_2O umkristallisiert werden.
2. Die hohe Acidität des Protons bei $\tau = 3.67$ (in F_3CCOOH) und $\tau = 3.15$ (in Pyridin) ist, wie ein Vergleich mit Tabelle II zeigt, nur bei einem (substituierten) Disulfen zu erwarten - z.B.:



3. Das Spektrum in $[D_6]$-DMSO, wo beim Lösen starke Erwärmung und Gelbfärbung zu beobachten ist, kommt wahrscheinlich einem Ringöffnungsprodukt zu; das Signal bei $\tau = 4.05$ verschwindet nicht bei Zugabe von D_2O.
4. Macht man die Umsetzung von Chlormesylchlorid mit Trimethylamin unter den selben Bedingungen in Acetonitril, dann geht die Ausbeute an "Addukt 57" auf 1/4 zurück.
5. Die Reaktion mit Triäthylamin in THF liefert nur wasserlösliche Produkte.
6. Bei der Reaktion von "Addukt 57" mit Pyrrolidino-isobuten in abs. Benzol war kein Cycloadditionsprodukt gebildet worden.

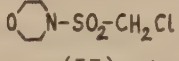
Wird das "Addukt 57", in absolutem THF gelöst, mit trockenem Morpholin versetzt, dann tritt unter starker Trimethylaminentwicklung augenblicklich Gelbfärbung ein, und nach 2-stdg. Kochen am Rückfluß kann ein kristallines "Morpholin 57" (L) isoliert werden. Man erhält (L) nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser in Form feiner Nadeln vom Schmp. 156-158°.

IR- NMR- (s.Tabelle IV) und Massenspektrum (gef.: 277) sind mit der Struktur (L) zu vereinbaren.

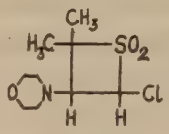


(L)

Chlormesylchlorid, in situ mit Trimethylamin und Morpholin bzw. 1-Morpholino-2-methyl-propen-1 in THF umgesetzt, ergibt die erwarteten Produkte (LI) und (LII).



(LI)



(LII)

Mit Äthyl-vinyläther erfolgt keine Reaktion.

Tabelle V: Disulfene und Derivate

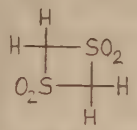
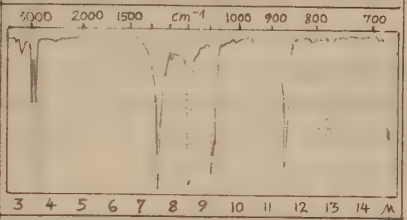
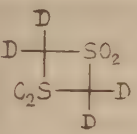
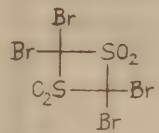
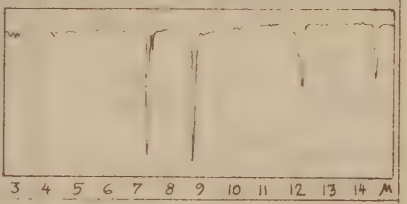
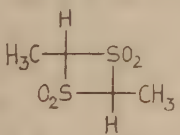
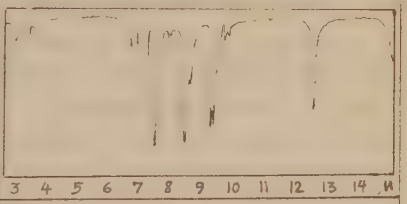
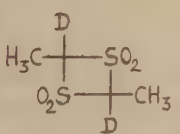
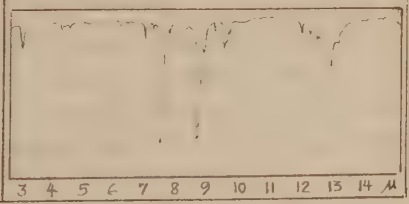
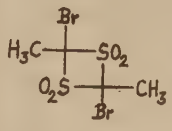
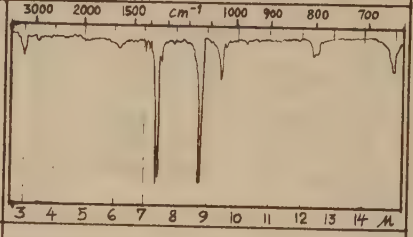
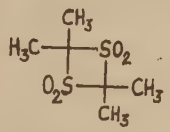
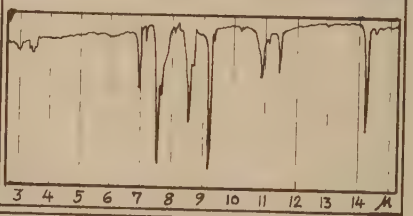
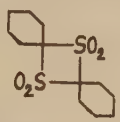
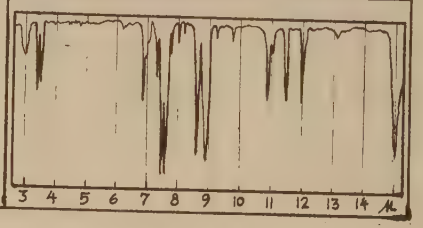
Disulfen -derivat	Mol-Gew. Schmp.	Infrarot-Spektrum
 $C_2H_4O_4S_2$	156,17 280° (Zers.)	
 $C_2D_4O_4S_2$	160,20 280° (Zers.)	
 $C_2Br_4O_4S_2$	471,80 210° (Zers.)	
 $C_4H_8O_4S_2$	184,20 210-212° (Zers.)	
 $C_4H_6D_2O_4S_2$	186,21	

Tabelle V: (Forts.)

Disulfen -derivat	Mol-Gew. Schmp.	Infrarot-Spektrum
 $C_4H_6Br_2O_4S_2$	342,02	
 $C_6H_{12}O_4S_2$	212,20 330° (Zers.)	
 n.Katritzki[39] $C_{12}H_{20}S_2O_4$	292,28 250° (Zers.)	

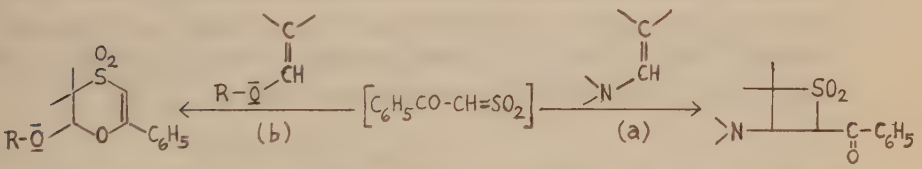
F. Reaktionen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern

Die etwas ungewöhnliche Art der Dimerisierung beim Benzoylsulfen im Sinne einer 4+2-Cycloaddition gab Veranlassung, auch die Umsetzung mit fremden Cycloadditionspartnern zu untersuchen, in der Erwartung, weitere Erkenntnisse zum Mechanismus der Reaktionen zu erhalten und die Struktur der Umsetzungsprodukte sichern zu können.

Dies erwies sich in der Tat als sehr nützlich, denn es stellte sich heraus, daß die Abfänger bezüglich der entstehenden Produkte in 2 Gruppen geteilt werden mussten:

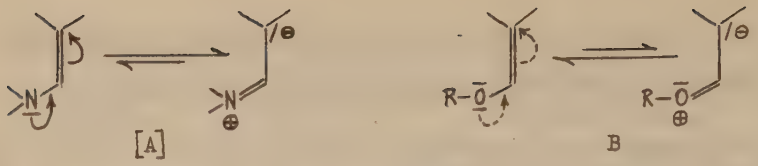
a) Enamine, die mit Benzoylsulfen (wie bei Sulfenen üblich) Vierring-Sulfone liefern.

b) Vinyläther, die unter Beteiligung des Carbonylsauerstoffs vom Benzoylsulfen ausschließlich Sechsring-Sulfone bilden (vgl.dazu[5]).



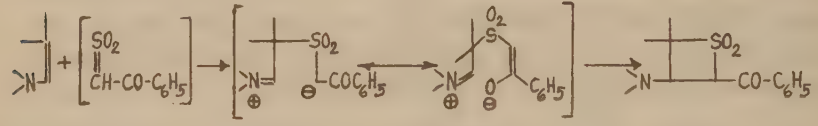
Es war durch Wahl der Reaktionsbedingungen in keinem einzigen Fall gelungen, eine Vierringbildung bei Vinyläthern einerseits bzw. eine Sechsringbildung bei Enaminen andererseits herbeizuführen. Die Tatsache, daß auch mit Vinylpyrrolidon 4+2-Cycloaddition eintrat, braucht nicht als Ausnahme zu betrachtet werden, sondern bestätigt eher die Regel.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Enamine und Vinyläther ist danach in der unterschiedlichen Aktivierung der olefinischen Doppelbindung zu suchen.Enamine neigen wesentlich mehr zur Ausbildung einer "Oniumstruktur" (Immoniumform A) als Vinyläther (Oxoniumform B), was sich insbesondere auf die Nucleophilie am β-C-Atom des Olefins auswirkt.



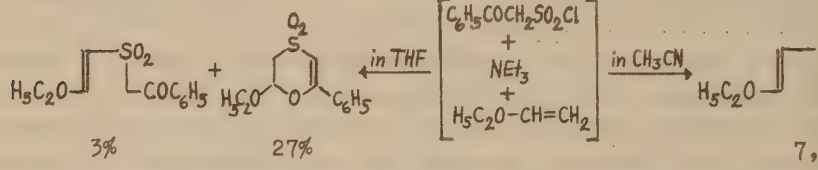
[A] B

Es ist daher wahrscheinlich, daß bei den Enaminen zunächst ein Angriff des Sulfens in β-Stellung erfolgt unter Ausbildung des mesomeren Zwitterions (LIII), das sich ausschließlich zum Vierring stabilisiert:



(LIII)

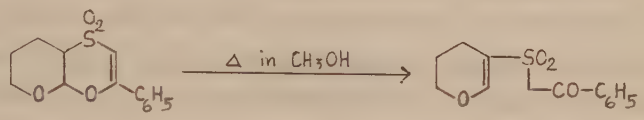
Die Entstehung der Vinylätherprodukte hingegen dürfte sich weitgehend an den Mechanismus der Enolsulton-Bildung anschließ Das kann insbesondere aus der Lösungsmittelabhängigkeit geschlossen werden: Während z.B. die Umsetzung von Äthyl-vinyläther in Acetonitril ("C-Acylierung") nur wenig Acylierungsprodukt liefert, wird in Tetrahydrofuran ("O-Acylierung") das Sechsring-sulfon eindeutig zum Hauptprodukt.



Andererseits ist, - in THF - auch eine starke Abhängigkeit vor der Wahl und Menge des tert. Amins festzustellen, wie Beispiel am Vinylpyrrolidon und Dihydropyran zeigen.

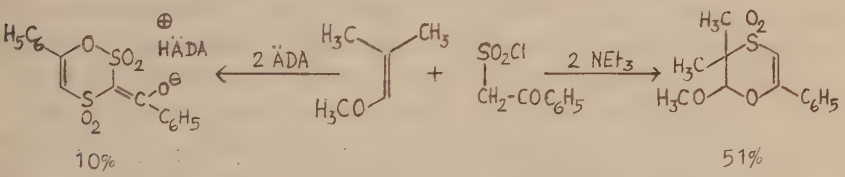
So bildet Vinylpyrrolidon bei doppeltem Triäthylamin-Überschuß den Sechsring, bei stöchiometrischer Aminmenge wird nur Acylierungsprodukt gefunden. Auch mit der stöchiometrischen Menge ÄDA, das kein Sulfen-Amin-Addukt bilden kann, entsteht ausschließlich Acylierungsprodukt.

Diese Befunde sind jedoch mit gewisser Skepsis zu beurteilen, nachdem festgestellt werden konnte, daß z.B. der Sechsring (LIV) aus Dihydropyran und Benzoylsulfen bereits beim Umkristallisieren aus Methanol Ringöffnung zum Acylierungsprodukt (LV) erleidet:



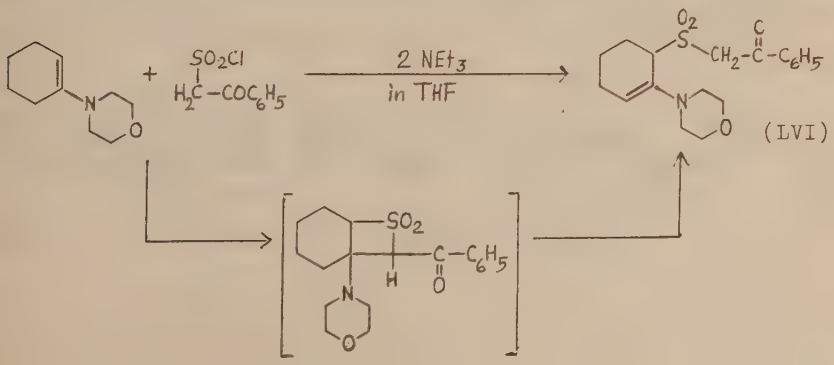
(LIV) (LV)

Die Analogie zwischen Enolsulton-Bildung (S.22) und der Entstehung der Vinyläther-produkte ist jedoch nicht vollkommen: Bei der Umsetzung von Benzoylmethansulfochlorid mit der doppeltmolaren Menge ADA und 1-Methoxy-2-methyl-propen-(1) werden wohl 10% ADA-Salz des Enolsultons, aber kein Umsetzungsprodukt des Vinyläthers gefunden. Mit Triäthylamin hingegen unterbleibt die Enolsultonbildung vollständig und es werden 51% 4+2-Cycloadditionsprodukt des Vinyläthers gebildet:



10% 51%

Mit Keton-Enaminen, z.B. Morpholino-cyclohexen, wird in guter Ausbeute ausschließlich Acylierungsprodukt (LVI) gebildet:



(LVI)

Es ist nicht auszuschließen, daß (LVI) durch Ringöffnung aus einem intermediär entstandenen Vierring (LVII) hervorgegangen sein könnte, zumal diese Reaktion in anderen Fällen[50] direkt oder NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

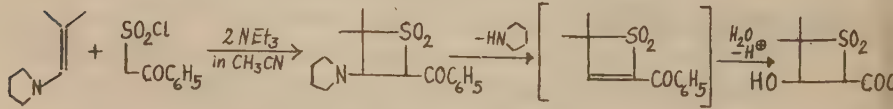
Das in der Enamin-Form vorliegende Acylierungsprodukt (LVI) wurde bei erneuter Umsetzung mit BMS/TÄA nicht angegriffen.

Mit Enaminen werden im Durchschnitt höhere Ausbeuten erzielt als mit Vinyläthern, Enolsultonbildung ist dort nicht zu beobachten. Aus der Umsetzung des Benzoylsulfens mit N-Vinylcarbazol konnte - im Gegensatz zum Mesylsulfen[97] - kein definiertes Produkt isoliert werden, doch läßt die Tatsache, daß auch kein Enolsulton entstanden war, eindeutig darauf schließen, daß der Abfänger, wenn auch in unübersichtlicher Weise, in Reaktion getreten sein muß.

Das selbe gilt auch für vinyloges Carbonsäureamid als Abfänger, wo ein dunkelrotes Öl entstanden war. Das völlig unpolare Norbornen und 1-Äthylmercapto-2-methyl-propen-(1) hingegen wurden vom Benzoylsulfen nicht angegriffen.

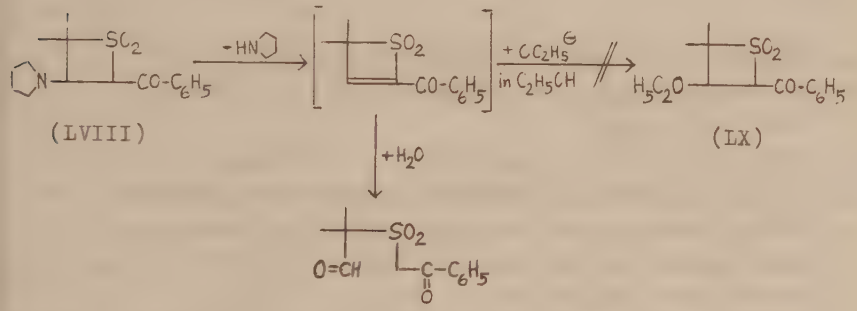
Beim Versuch, den Ansatz aus 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) mit BMS/TÄA durch mehrmaligen sauer-basischen Trennungsgang aufzuarbeiten, wurde nicht der erwartete Vierring (LVIII) isoliert, sondern ein weißes, kristallines Produkt vom Schmp. 166-168°, das im IR-Spektrum (KBr) neben Carbonyl- ($1675 cm^{-1}$) und Sulfonbanden ($1280/1320$ und $1110 cm^{-1}$) eine deutliche OH-Bande bei $3450\ cm^{-1}$ zeigte.

Wahrscheinlich über einen Eliminierungs-Additions-mechanismus war 3-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-benzoyl-thietan-1.1-dioxid (LIX) gebildet worden.



(LVIII) (LIX)

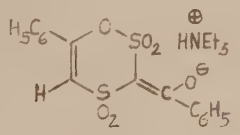
Versuche, durch Umsetzung von (LVIII) mit Na-äthanolat in absolutem Äthanol das bislang unbekannte Vierringsulfon (LX) des Äthyl-isobutenyläthers zu erhalten, schlugen fehl. Es kam immer zur Ringöffnung, wobei vermutlich der Sulfonaldehyd (LXI) entstanden war.



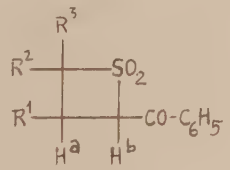
Aufarbeitung der Ansätze und Identifizierung der Produkte

Alle Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt und nach einem einheitlichen Schema aufgearbeitet: Nach Filtration des entstandenen Hydrochlorids wurde die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit einer größeren Menge Äthanol digeriert, um unlösliches Ammonsalz des Enolsultons abzutrennen, dann das äthanolische Filtrat auf Umsetzungsprodukte untersucht.

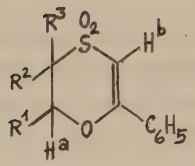
Die Identifizierung der gebildeten Produkte war, da charakteristische Unterschiede in den einzelnen "Verbindungsklassen" A,B,C und D vorhanden sind, immer eindeutig möglich.



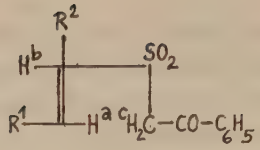
A



B



C



D

A: Typisches IR-Spektrum, Schmp.: 148,5°.

B: IR: Carbonylbande bei 1675cm^{-1}, Sulfonbanden bei 1320 und 1115cm^{-1}.
NMR: H^a und H^b als Dubletts mit J = 9-10Hz.

C: IR: Keine Carbonylschwingung, gemeinsame Aromaten-Doppelbindungsbande bei 1630/1585cm^{-1}, wie sie auch beim Enolsulton und beim Sublimationsprodukt (X) zu finden sind. Sulfonbanden: 1300 und 1120cm^{-1}.
NMR: H^a als Singulett bei τ = 4.0 [$CDCl_3$], wenn R^2,R^3 = H, H^b als olefinisches Proton bei τ = 3.5 (vgl.dazu[20,71]).
UV: λ_{max} = 260mμ (ε = 7300, in Methanol)

D: IR: 1675cm^{-1} (Carbonyl-), 1610-1620cm^{-1} (C=C-), 1280 bis 1300cm^{-1} und 1120 bis 1160cm^{-1} (Sulfonbanden).
NMR: H^a bei τ = 2.5 (J_{ab} = 14Hz), H^b bei τ = 4.0 (J_{ab} = 14H
H^c bei τ = 5.4.

In Tabelle VI sind die Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern zusammengefaßt, in Tabelle VII die wichtigsten physikalischen Daten der Umsetzungsprodukte angegeben. Die systematischen Namen der Verbindungen sind im experimentellen Teil zu finden.

Tabelle VI: Cycloadditionsversuche mit Benzoylsulfen

MAC : tert. Amin	Cycloadditions-partner	Lösungs-mittel	Enol-sulton-Salz	Vier-ring	Sechs-ring	Acyl.
TAA 1:2	1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1)	THF	--	47%	--	--
TAA 1:1,5	1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1)	CH_3CN	--	55%	--	--
TAA 1:2	1-Piperidino-2-methyl-propen-(1)	THF	--	64%	--	--
TAA 1:2	1-Morpholino-2-methyl-propen-(1)	THF	--	82%	--	--
TAA 1:2	1-Morpholino-cyclohexen-(1)	THF	--	--	--	79%
TAA 1:1	1-Morpholino-6-(benzoylmethansulfon)-cyclohexen-(1)	THF	--	83% Ausgangsprod.		
TAA 1:2	N-Vinylcarbazol	THF	--	braunes Öl keine definiert. Umsetzungsprod.		
TAA 1:2	2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4)	THF	--	rotes Öl keine definiert. Umsetzungsprod.		
TAA 1:2	N-Vinyl-Pyrrolidon	THF	37%	--	7,2%	--
TAA 1:1	N-Vinyl-pyrrolidon	THF	--	--	--	11%
ADA 1:1	N-Vinyl-pyrrolidon	THF	--	--	--	20%

Tabelle VI (Forts.)

BMS : tert. Amin	Cycloadditions-partner	Lösungs-mittel	Enol sulton Salz	Vier-ring	Sechs-ring	Acyl.
TÄA 1:2	Δ^2-Dihydropyran	THF	38%	--	7%	10%
TÄA 1:3	Δ^2-Dihydropyran	THF	30%	--	ca.1%	19%
TÄA	Δ^2-Dihydropyran	TÄA	20%	Keine Umsetzungsprod.		
TÄA 1:2	Äthyl-vinyläther	CH_3CN	38%	--	--	7,5%
TÄA 1:2	Äthyl-vinyläther	THF	40%	--	27%	3%
TÄA 1:2	1-Äthoxy-2-methyl-propen-(1)	THF	14,3%	--	42,3%	--
TÄA 1:2	cis-1-Butoxy-buten-(1)	THF	14,6%	--	45%	17%
TÄA 1:1	1-Methoxy-2-methyl-propen-(1)	THF	--	--	51%	--
TÄA 1:2	1-Äthylmercapto-2-methyl-propen-(1)	THF	43,5%	Keine Umsetzungsprod.		
TÄA 1:2	Norbornen (Bicyclo-[2.2.1]-hepten-2)	THF	59%	Keine definierten Umsetzungsprod.		
TÄA 1:1	Cyclopentadien	THF	--	Keine Umsetzungsprod.		

Tabelle VII: Physikalsiche Daten der Cycloadditions-produkte des Benzoylsulfens

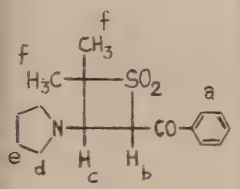
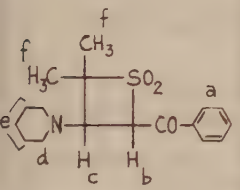
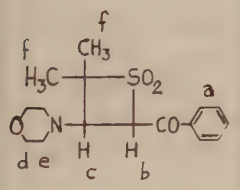
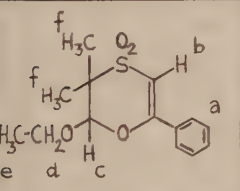
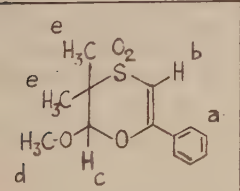
Verbindung	Schmp.	IR	NMR (τ-Werte), $CDCl_3$
	113,5-114,5°	2820/2290 CH (m) 1700 CO (s) 1610 Arom. (m) 1455 CH (m) 1320 und 1120 SO_2 (s)	a: 1.80-2.67 (m) b: 4.05 d (J_{bc} = 10Hz) c: 6.55 d: 7.56 (m) e: 8.30 (m) f: 8.36/8.47
	114-118°	2770 - 2900 CH (m) 1680 CO (s) 1600 Arom. (m) 1450 CH (m) 1310 SO_2 (s) 1110 SO_2 (m)	a: 1.80-2.66 (m) b: 4.43 d (J_{bc} = 9Hz) c: 6.48 d (J_{bc} = 9Hz) d: 7.7 (m) e: 8.5 (m) f: 8.32/8.38
	168,5-169°	2850 - 2940 CH (w) 1695 CO (s) 1600 Arom. (w) 1455 CH (m) 1310 und 1115 SO_2 (s)	a: 1.80-2.66 (m) b: 4.41 d (J_{bc} = 9Hz) c: 6.44 d (J_{bc} = 9Hz) d: 6.35 t (J_{de} = 4,5Hz) e: 7.63 q (J_{de} = 4,5Hz) f: 8.30/8.38
	115-118°	2800 - 2900 CH (w) 1575 C=C (m) 1540 Arom. (w) 1270/1085/1052 SO_2 (s)	a: 2.15-2.67 (m) b: 3.83 (s) c: 4.56 (s) d: 6.22 (s) e: 8.52/8.57
	73-75°	2950 - 3060 CH (w) 1630 C=C (s) 1590 Arom. (m) 1470 CH (w) 1300/1110/1078 SO_2 (s)	a: 2.2-2.73 (m) b: 3.89 (s) c: 4.50 (s) d: 6.0 q (J_{de} = 7Hz) e: 8.64 t (J_{de} = 7Hz) f: 8.52/8.54

Tabelle VII (Forts.)

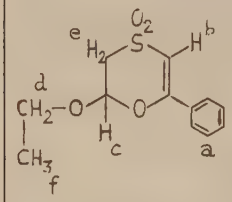
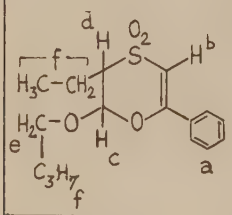
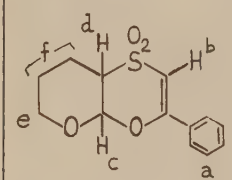
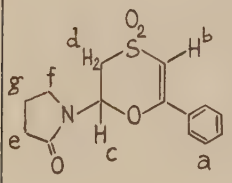
Verbindung	Schmp.	IR	NMR (τ-Werte), $CDCl_3$
	94-96°	2950 - 3100 CH (w) 1630 C=C (s) 1600 Arom.(w) 1455 CH (w) 1300/1260/ 1140/1075 SO_2 (s)	a: 2.21-2.73 (m) b: 3.75 (s) c: 4.25 t (J_{ce} = 6Hz) d: 6.0 q (J_{df} = 7Hz) e: 6.51 d (J_{ce} = 6Hz) f: 8.64 t (J_{df} = 7Hz)
	- -	2950 CH (s) 1625 C=C (s) 1580 Arom.(m) 1300/1110/ 1050 SO_2 (s)	a: 2.50 (m) b: 3.72 (s) c: 4.26 d (J_{cd} = 2Hz) d: ? e: 6.18 (m) f: 6.85/8.1/8.45/8.86(m)
	112- 114°	2750 - 3000 CH (w) 1600 C=C (s) 1570 Arom.(m) 1290/1120 SO_2 (s) 1050/1075 SO_2 (m)	a: 2.10-2.60 (m) b: 3.85 d (J_{bc} = 3,5Hz) c: 3.95 d (J_{cd} = 3Hz) d: 6.08 d (J_{cd} = 3Hz) e: 5.91 t (J_{ef} = 5Hz) f: 7.4-8.3 t und qui
	141°	2800-2970 CH (w) 1685 N-CO(s) 1595 C=C (s) 1570 Arom.(m) 1270-1300 u. 1125/1085/ 1070 SO_2 (s)	a: 2.52 (m) b: 3.77 d (J_{bc} = 2,6Hz) c: 3.47 d (J_{cd} = 11Hz, J_{bc} = 2,6Hz) d: 6.33 d (J_{cd} = 11Hz) e: 6.45 m (J_{eg} = 6,5Hz) f: 7.46 t (J_{fg} = 6,5Hz) g: 7.83 t (J_{eg} = 6,5Hz)

Tabelle VII (Forts.)

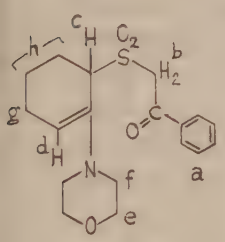
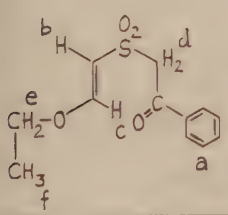
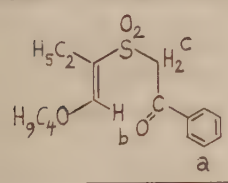
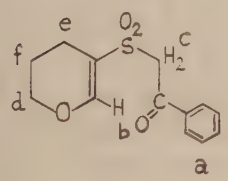
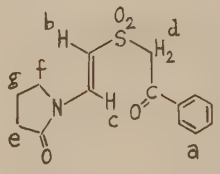
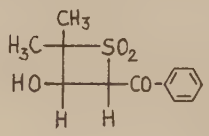
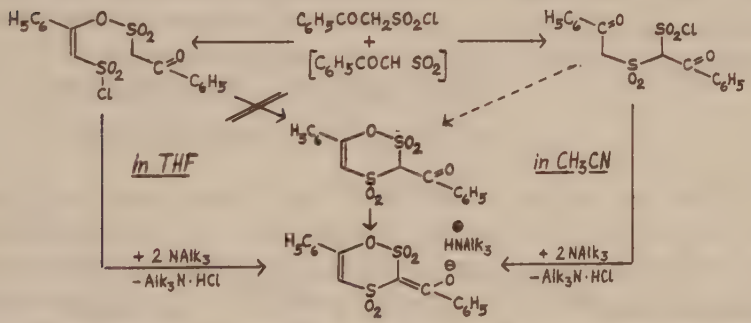
Verbindung	Schmp.	IR	NMR (τ-Werte), $CDCl_3$
	136-138°	2800 - 2900 CH (s) 1680 CO (s) 1650 C=C (m) 1600 Arom (m) 1450 CH (s) 1285-1320 u. 1120 SO_2 (s)	a: 1.85-2.68 (m) b: 4.88 Pseudo-Quart. (J_{bf} = 22Hz) c: 5.52 (m) d: 4.58 t (J_{dg} = 4,5Hz) e: 6.37 t (J_{ef} = 4,5Hz) f: 6.97 u. 7.35 t, (J_{ef} = 4,5; J_{gem}=22Hz) g: 7.5 h: 7.6-8.6 (m)
	108-109°	2800 - 3050 CH (w) 1670 CO (m) 1615 C=C (s) 1580 Arom (w) 1450 CH (w) 1300/1285 u. 1135/1120 SO_2 (s)	a: 1.9-2.75 (m) b: 2.61 d (J_{bc} = 13Hz) c: 4.20 d (J_{bc} = 13Hz) d: 5.36 s e: 6.06 q (J_{ef} = 7Hz) f: 8.66 t (J_{ef} = 7Hz)
	- -	2950 CH (s) 1680 CO (m) 1650 C=C (m) 1300 u. 1170/1195 SO_2 (s)	a: 1.75-2.70 (m) b: 5.30 s c: 5.50 s
	135,5-136°	2900 - 3000 CH (s) 1675 CO (s) 1635 C=C (s) 1600 Arom (m) 1420/1450 CH (m) 1280/1310 u. 1170/1180 SO_2 (s)	a: 1.8-2.6 m b: 2.7 s ? c: 5.40 s d: 5.92 t (J_{df} = 5Hz) e: 7.60 t (J_{ef} = 5Hz) f: 8.05 qui (J_{df} = 5Hz)

Tabelle VII (Forts.)

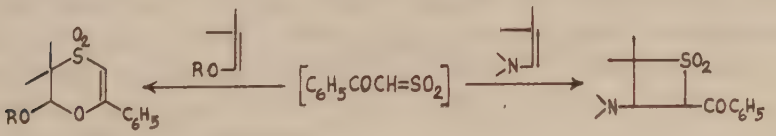
Verbindung	Schmp.	IR	NMR (τ-Werte), $CDCl_3$
	140 - 143°	2950 - 3080 CH (w) 1740 N-CO (s) 1675 CO (s) 1625 C=C (s) 1610 Arom. 1310/1280 1270 u. 1125 SO_2 (s)	a: 1.9 - 2.65 m b: 2.01 d (J_{bc} = 14Hz) c: 4.05 d (J_{bc} = 14Hz) d: 5.27 s e: 4.44 t (J_{eg} = 6,5Hz) f: 7.47 t (J_{fg} = 6,5Hz) g: 7.86 t (J_{eg} = 6,5Hz)
	166 - 168°	3450 OH (m) 2950 CH (w) 1685 CO (s) 1600 Arom. (m) 1460 CH (m) 1280/1315 u. 1110 SO_2 (s)	

IV. Zusammenfassung

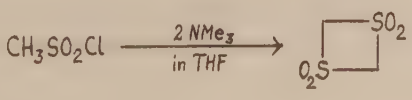
1. Die Dimerisierung des aus Benzoylmethansulfochlorid und Trialkylamin in situ erzeugten Benzoylsulfens erfolgt wahrscheinlich nicht in einer synchronen DIELS-ALDER-Reaktion, sondern in einer lösungsmittelabhängigen Stufenreaktion. In Tetrahydrofuran, wo die Reaktion mit einer O-Acylierung eingeleitet wird, kann ein offenkettiges Zwischenprodukt isoliert werden; in Acetonitril entsteht zunächst das C-Acylierungsprodukt, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



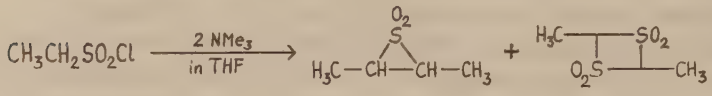
2. Enamine bilden mit in situ erzeugtem Benzoylsulfen Vierringsulfone, Vinyläther hingegen Sechsringsulfone (1.4-Oxathiin-4.4-dioxide) neben dimerem Benzoylsulfen.



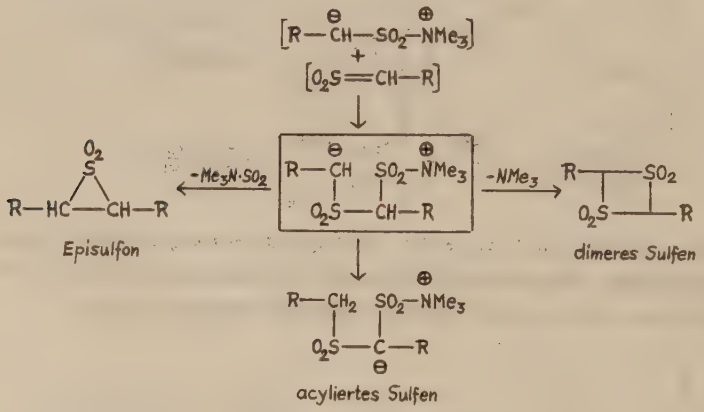
3. Bei der Umsetzung von Mesylchlorid mit der doppeltmolaren Menge Trimethylamin in Tetrahydrofuran wird das einfachste dimere Sulfen 1.3-Dithietan-1.1,3.3-tetroxid (Disulfen) in 20% Ausbeute gebildet.



4. Bei der Umsetzung von Äthansulfochlorid mit Trimethylamin in Tetrahydrofuran entsteht vorwiegend Buten-(2)-episulfon und nur zu 0,2-0,5% das dimere Methylsulfen 2.4-Dimethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid.



5. Die Bildung von dimeren Sulfenen, von acylierten Sulfenen und von Episulfonen verläuft wahrscheinlich über ein gemeinsames Zwischenprodukt, das durch Anlagerung des Sulfens an ein Sulfen-Trimethylamin-Addukt entsteht.



V. Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in Dreihalskolben, die mit KPG-Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen und im Vakuum ausgeheizt wurden, unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Substanzen wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das PERKIN-ELMER-Gerät Modell 137 NaCl. Die NMR-Spektren wurden am VARIAN A 60A-Spektrometer gemacht.

A. Darstellung der Ausgangsprodukte

1. Sulfochloride

Benzoylmethansulfochlorid wurde nach TRUCE und VRIESEN[94] durch Umsetzung von Acetophenon mit SO_3 und Chlorierung der Sulfonsäure mit PCl_3 dargestellt. Das aus Chloroform mehrmals umkristallisierte Sulfochlorid ist im Vakuumexsikator mehrere Monate haltbar.

Chlormethansulfochlorid wurde durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Trithian[16] und fraktionierte Destillation gewonnen, Äthansulfochlorid durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Chlor[38]. Phenyl- und p-Nitrophenyl-methan-sulfochlorid wurden nach JOHNSON und AMBLER[37] aus den entsprechenden Alkali-sulfonaten mittels PCl_5 erhalten, ebenso β-Phenyläthansulfochlorid[18].

Das käufliche Mesylchlorid wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

2. Enamine

Die Darstellung der Enamine erfolgte nach HERR und HEYL[29] durch Kondensation der entsprechenden sek. Amine und Carbonyl-

verbindungen, evtl. unter Verwendung von Calciumhydrid. 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) entsteht beim Erhitzen von Diäthylamin mit Acetylaceton[4,14,48].

3. Vinyläther

Zur Darstellung der Vinyläther diente die Pyrolyse von veresterten α-Hydroxyäthern[17]. 1-Äthylmercapto-2-methyl-propen-(1) wurde durch Umsetzung von Isobutyraldehyd mit Äthylmercaptan[11] gewonnen. Äthylvinyläther und Δ^2-Dihydropyran sind im Handel erhältlich.

B. Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen ohne Abfänger+

1. Mit Trialkylamin-Überschuß

a) Mit Triäthylamin in Acetonitril

Zu 5 g (0,023 Mol) BMS in 70 ml Acetonitril wurden binnen 15 Min. bei -40° 4,6 g (0,046 Mol) TÄA getropft. Nach 20-min. Nachrühren und Auftauen auf Raumtemperatur wurde mit 100 ml Wasser versetzt, ausgefallenes Enolsulton-Salz (1,85 g) abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und die getrocknete organische Phase eingedampft. Der ockergelbe Rückstand wurde mit etwas Äthanol zur Kristallisation gebracht (1,24 g); Gesamtausbeute an reinem Triäthylammonium-Salz des Enolsulton-Salz (Schmp. 147.5-148°) 3,04 g = 58% d.Th.

b) Mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran

Zur Lösung von 6,54 g (0,03 Mol) BMS in 80 ml Tetrahydrofuran wurden 6,0 g (0,06 Mol) TÄA bei -70° im Verlauf von 35 Min.

+ Im folgenden gebrauchte Abkürzungen

TÄA = Triäthylamin
TMA = Trimethylamin
BMS = Benzoylmethansulfochlorid
ÄDA = Äthyl-diisopropylamin
THF = Tetrahydrofuran
Mesylchlorid = Methansulfochlorid
Enolsulton = 6-Phenyl-3-benzoyl-1,2,4-oxadithiin-2,2,4.4-bis-dioxid
Enolsulton-Salz = Trialkylammoniumsalz des 6-Phenyl-3-(α-hydroxy-benzyliden)-1,2,4-oxadithiin-2.2,4.4-bis-dioxid

zugetropft. Nach 15 Min. wurde vom TÄA-Hydrochlorid abgesaugt, das klare Filtrat zur Trockne eingeengt, der gelbe, ölige Rückstand mit wenig Äthanol versetzt und das abgeschiedene Kristallisat (3,9 g = 57% d.Th. Enolsulton-Salz) abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat verblieben 4,5 g braunes Öl.

c) Mit ÄDA in THF

Innerhalb 40 Min. wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 20 ml THF zu einer Lösung von 3,87 g (0,03 Mol) ÄDA in 50 ml THF getropft. (20°). Nach 36 Std. wurde vom ÄDA-Hydrochlorid (55%) abgesaugt und das Filtrat bei -40° mit 1,3 g (0,015 Mol) Methyl-isobutenyläther innerhalb 40 Min. versetzt. Nach weiteren 40 min. wurde aufgetaut, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der braune, ölige Rückstand (6 g) mit Wasser ausgeschüttelt und der unlösliche Anteil mit Methanol versetzt. Rasche Kristallisation von ÄDA-Salz des Enolsultons, Schmp. 148° (aus Methanol). Ausbeute: 0,74 g = 10% d.Th.

$C_{24}H_{31}NO_6S_2$ (493,60)

Ber. C58.39 H 6.33 N 2.84 O 19.45 S 12.99
Gef. C58.50 H 6.31 N 2.75 O 19.69 S 12.84

Umsetzungsprodukte des Vinyläthers waren nicht zu finden.

2. Mit stöchiometrischer Menge Trialkylamin

a) Mit TÄA in THF

Vorgelegt wurden 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml THF. Bei -40° wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 40 ml THF während 45 Min. zugetropft. Nach 4-stdg. Nachrühren und gleichzeitigem Auftauen wurde das TÄA-Hydrochlorid (77%) abfiltriert, das hellgelbe Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Rückstand: 4,2 g zunächst gelbes, nach 30 Min. dunkelbraunes Öl, aus dem durch Erhitzen mit Äthanol/Wasser 100 mg = 2% d.Th. Enolsulton vom Schmp. 159-162° kristallisierten.

b) Mit TÄA in Acetonitril

Im Verlauf von 40 min. wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 50 ml Acetonitril in die auf -40° gekühlte Vorlage von 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 100 ml CH_3CN zugetropft. Nach 3 Std. wurde das TÄA-Hydrochlorid (45%) durch Filtration abgetrennt und das hellgelbe Filtrat bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und das weiße Kristallisat aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute 0,45 g (9% d.Th.) Enolsulton.

c) Mit TÄA in THF, zum Filtrat TÄA

In die auf -40° gekühlte Lösung von 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 50 ml THF wurden innerhalb 70 Min. 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF zugetropft. Nach 4 Std. wurde das entstandene TÄA-Hydrochlorid (83%) abfiltriert, das fast farblose Filtrat mit 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in einem Schuß versetzt (Gelbfärbung) und 15 Min. nachgerührt. Nun wurde wieder filtriert (TÄA-Hydrochlorid, 40%), das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und der orangegelbe, zähe Rückstand mit etwas Äthanol zur Kristallisation gebracht.
Ausbeute: 2,0 g (29% d.Th.) Triäthylammoniumsalz des Enolsultons. Aus dem äthanolischen Filtrat erhielt man 4,0 g rotbraunes Öl.

d) Mit ÄDA in THF, zum Filtrat TÄA

Zur Lösung von 1,93 g (0,015 Mol) ÄDA in 50 ml THF wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° getropft. Nachdem das entstandene ÄDA-Hydrochlorid (1,0 g = 40%) abgetrennt war, wurde das klare Filtrat rasch mit der Lösung von 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 20 ml THF versetzt und nach 20 Min. vom TÄA-Hydrochlorid (55%) durch Filtration befreit. Das nach Eindampfen des Filtrats verbleibende braune Öl (4,9 g) wurde mit Wasser versetzt und die unlösliche Schmiere in Methanol aufgenommen. Hieraus kristallisierten 0,4 g (11,5%) TÄA-Salz des Enolsultons.

C. Umsetzungen von Benzoylmethansulfochlorid mit Trialkylaminen (1:1) und Abfängern[+] (Filtrat-Versuche)

Allgemeine Vorschrift: Zur gekühlten Lösung des Trialkylamins (1 Mol) in THF oder CH_3CN wurde Benzoylmethansulfochlorid, im jeweiligen Lösungsmittel gelöst, zugetropft, einige Zeit nachgerührt und das gebildete Hydrochlorid des Trialkylamins (Hydrochlorid I) abfiltriert. Das weiterhin gekühlte Filtrat wurde dann in einem Schuß mit dem Abfänger (1 Mol) versetzt, nach kurzer Nachreaktion mit einem weiteren Mol Trialkylamin. Erneut entstandenes Hydrochlorid II wurde abgetrennt, das Filtrat eingeengt und der meist ölige Rückstand auf Umsetzungsprodukte untersucht.

1. TÄA in THF, Wasser als Abfänger

Vorlage: 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 50 ml THF, -40°. Zugetropft: 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF binnen 1 Std. 3 Std. Nachrühren. TÄA·HCl (I): 2,65 g = 65%. Bei -20° Zugabe von 0,54 g (0,03 Mol) Wasser, nach 20 min. 3,0 g (0,03 Mol) TÄA. TÄA·HCl (II): 1,45 g (35%). Der zunächst gelbe, nach kurzer Zeit schwarzbraune ölige Rückstand (8 g) kristallisierte nach einigen Stunden fast vollständig.

Die Kristalle wurden auf dem Tonteller getrocknet und mit wenig Methanol gereinigt. Ausbeute 2,85 g (39,4%) Triäthylammoniumsalz der 2-Benzoylmethansulfonyloxy-2-phenyl-äthylensulfonsäure vom Schmp. 180°.

$C_{22}H_{29}NO_7S_2$ (483,46)

Ber.	C 54.63	H 6.04	N 2.89	O 23.15	S 13.23
Gef.	C 54.58	H 6.08	N 2.90	O 23.26	S 13.10

+ Es soll unterschieden werden zwischen Abfängern (wie asser, Methanol usw.) und sog. Cycloadditionspartnern (wie Enamine und Vinyläther, s.S.88).

2. TÄA in CH_3CN, Wasser als Abfänger

Vorlage: 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml CH_3CN; -40°. Zugetropft: 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 30 ml CH_3CN binnen 25 Min. Nachrühren: 4 Std.. TÄA·HCl (I): 1,12 g (55%). Bei 0° Zugabe von 0,27 g (0,015 Mol) Wasser, nach 30 Min. 1,5 g (0,015 Mol) TÄA. Et_3N·HCl (II): 0,17 g (8,3%). Der ölige Rückstand wurde mit Äthanol versetzt und das Kristallisat abfiltriert. Ausbeute 1,8 g (52%) Triäthylammoniumsalz des Enolsultons. Es konnte kein Sulfonat gefunden werden.

3. TÄA in THF, Methanol als Abfänger

Vorlage: 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml THF; -40°. 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 40 ml THF wurden innerhalb 45 Min. zugetropft. 4-stdg. Nachrühren. TÄA.HCl (I): 1,45 g (70%). Zum Filtrat bei -35° 0,48 g (0,015 Mol) Methanol, nach 30 Min. 1,5 g (0,015 Mol) TÄA. Hydrochlorid II: 0,80 g (39%). Aus dem hellgelben öligen Rückstand kristallisierten nach mehreren Wochen einige mg Triäthylammoniumsalz der 2-Benzoylmethansulfonyloxy-2-phenyl-äthylensulfonsäure (s.C 1.), ferner konnte durch Zugabe von Wasser/Methanol wenig Enolsulton-Salz isoliert werden. Es war kein Methanolester $C_6H_5COCH_2SO_2O\text{-}C(C_6H_5)=CH\text{-}SO_2OCH_3$ gefunden worden.

4. TÄA in THF, Pyrrolidin als Abfänger

Vorlage: 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml THF; -40°. Zugetropft: 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 40 ml THF binnen 1 Std. Nachrühren: 3 Std.. TÄA·HCl (I): 1,65 g (80%). Zum Filtrat 1,07 g (0,015 Mol) Pyrrolidin, nach 20 Min. 1,5 g (0,015 Mol) TÄA. Hydrochlorid II: konnte nicht bestimmt werden. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit Wasser/Äthanol zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 0,34 g (5,2%) Pyrrolidinium-Salz des Enolsultons vom Schmp. 156° (aus Methanol), identifiziert durch IR und NMR.

Das Pyrrolidid $C_6H_5COCH_2SO_2O-C(C_6H_5)=CH-SO_2-N$⬡ war nicht gebildet worden.

5. ÄDA in THF, Wasser als Abfänger

Vorlage: 1,94 g (0,015 Mol) ÄDA in 50 ml THF; -45°. Es wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 30 ml THF innerhalb 50 Min. zugetropft und nach 3-stdg. Nachrühren 0,53 g (21%) ÄDA·HCl (I) abgetrennt. Bei -40° Zugabe von 0,27 g (0,015 Mol) Wasser, nach 30 min. 1,94 g (0,015 Mol) ÄDA. ÄDA-Hydrochlorid (II): ölig, nicht bestimmt.

Gelbes, nicht kristallisierendes Öl mit einer Mischung aus 2 Teilen Petroläther/ 1 Teil Methanol mehrmals ausgeschüttelt, die methanolischen Phasen vereinigt und eingeengt. Hierbei kristallisierten 0,9 g (23,5%) des Äthyldiisopropylammoniumsalzes der 2-Benzoylmethansulfonyloxyäthylensulfonsäure vom Schmp. 129-131°.

$C_{24}H_{33}NO_7S_2$ (511,61)

Ber.	C 56.34	H 6.50	N 2.73	O 21.89	S 12.53
Gef.	C 56.92	H 5.87	N 2.74	O 22.03	S 12.61

6. TÄA in THF, Phenol als Abfänger

Vorlage: 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml THF; -60°. Während 40 Min. wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 30 ml THF zugetropft. TÄA·HCl (I) wurde nicht abgetrennt. Nach 3 Stunden wurden 1,41 g (0,015 Mol) Phenol, in 10 ml THF gelöst, zugegeben, nach 30 Min. und Auftauen auf 0° weitere 1,5 g (0,015 Mol) TÄA, wobei starke Gelbfärbung eintrat. TÄA·HCl (I+II): 2,0 g (98%).

Rückstand: 5 g orangegelbes Öl mit starkem Phenolgeruch. Nach Zugabe von Methanol kristallisierte nur Enolsulton-Salz, offensichtlich war kein Phenylester der 2-Benzoylmethansulfonyloxy-2-phenyl-äthylensulfonsäure gebildet worden.

7. TÄA in THF, Anilin als Abfänger

Vorlage: 1,5 g (0,015 Mol) TÄA in 50 ml THF; -60°. Binnen 45 Min. wurden 3,25 g (0,015 Mol) BMS in 30 ml THF zugetropft und 3 Std. nachgerührt. TÄA·HCl (I): 0,72 g (70%). Zum Filtrat 1,4 g (0,015 Mol) Anilin, die Mischung 1 Std. bei -20° gerührt, dann weitere 1,5 g (0,015 Mol) TÄA zugegeben. TÄA·HCl (II): 0,41 g (40%).

Das gelbe Öl (2,7 g) war nicht zur Kristallisation zu bringen, ein Anilid $C_6H_5COCH_2SO_2O\text{-}C(C_6H_5)=CH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5$ war auch spektroskopisch nicht nachweisbar.

8. TÄA in CH_3CN, Mesylchlorid und Wasser als Abfänger

Vorlage: 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 50 ml CH_3CN. Es wurden innerhalb 50 Min. gleichzeitig zugetropft: 2,17 g (0,01 Mol) BMS und 2,27 g (0,02 Mol) Mesylchlorid, in 50 ml CH_3CN gelöst. Temp. -40°. TÄA·HCl (I): 2,2 g (54%). Zum Filtrat wurden bei -30° 0,55 g (0,03 Mol) Wasser, nach 30 Min. 3,0 g (0,03 Mol) TÄA gegeben. TÄA·HCl (II): 0,8 g (20%). Rückstand: 7,0 g hellgelbes, dickflüssiges Öl, aus dem nach Zugabe von Methanol 0,6 g (25%) Triäthylammoniumsalz des Enolsultons kristallisierten. Umsetzungsprodukte des Mesylchlorids konnten nicht gefunden werden.

D. Sublimation von Enolsulton-Salz (V), Enolsulton (I) und Sulfonat (VI), Darstellung von 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin--4.4-dioxid (X)

1. Aus Enolsulton-Salz (V)

(V) wird in einer Sublimationsapparatur mit wassergekühltem Kühlfinger über den Schmelzpunkt (148°) bis 200° (Ölbadtemperatur) erhitzt und im Hochvakuum (ca. 0,02 mm Hg) mehrere Stunden sublimiert. Wenn der Sublimationsrückstand schließlich schwarz geworden ist und keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist, wird das an den Kühlfinger sublimierte, gelbweiße Produkt mit wenig Methanol weggelöst und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid (X) in Form rhomboedrischer, weißer Plättchen vom Schmp. 233°.

$C_{16}H_{12}O_3S$ (284,26)

Ber.	C 67.60	H 4.26	O 16.88	S 11.26
Gef.	C 67.30	H 4.21	O 17.21	S 11.07

2. Aus Enolsulton (I)

(I) vom Schmp. 162° wird wie unter 1. bei 160-180° Ölbadtemperatur sublimiert.

3. Aus Sulfonat (VI)

(VI) vom Schmp. 180° wird wie unter 1. der Sublimation unterworfen. Das gelbweiße Rohsublimat ist ein Gemisch aus (X) und Diphenacyl-sulfon und muß durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol getrennt werden.

Die zuerst kristallisierenden rhomboedrischen Plättchen stellen praktisch reines (X) dar, im Filtrat kristallisiert Diphenacyl-sulfon in Form feiner, weißer Nadeln, die meist durch wenig (X) verunreinigt sind.

Die Ausbeute an 2.6-Diphenyl-1.4-oxathiin-4.4-dioxid (X) beträgt in allen drei Fällen nur ca. 5-10% d.Th.

Die Sublimation von Diphenacyl-sulfon bei 190-230° in Gegenwart von P_2O_5 ergab ausschließlich reines Ausgangsprodukt.

(X) geht bei kurzzeitigem Erhitzen in konz. Schwefelsäure auf 70-100° quantitativ in Diphenacyl-sulfon über.

E. Reaktionen des Benzoylmethansulfochlorids mit Trialkylaminen in Gegenwart von Cycloadditionspartnern+

Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von Benzoylmethansulfochlorid wurde bei tiefer Temperatur unter Rühren in die Vorlage von Cycloadditionspartner und tert. Amin (mit Lösungsmittel verdünnt) getropft, einige Zeit nachgerührt, das gebildete Hydrochlorid durch Filtration entfernt und das Filtrat (meist bei 30-40°) am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde mit ca. 100 ml Äthanol digeriert, um evtl. gebildetes Ammonsalz des Enolsultons, das in Äthanol unlöslich ist, abzutrennen. Das äthanolische Filtrat wurde dann auf Umsetzungsprodukte untersucht.

(1) Umgesetzt wurden 4,23 g (0,03 Mol) 1-Morpholino-2-methyl-propen-(1) und 6,0 g (0,06 Mol) TAA in 80 ml THF mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 30 ml THF bei -50°.

Ausbeute: 7,95 g (82%) 2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-benzoyl-thietan-1.1-dioxid vom Schmp. 168,5-169° (aus MeOH).

$C_{16}H_{21}NO_4S$ (323,34)

Ber.	C 59.43	H 6.55	N 4.33	O 19.80	S 9.89
Gef.	C 59.26	H 6.58	N 4.10	O 20.00	S 9.93

(2) 4,14 g (0,03 Mol) 1-Piperidino-2-methyl-propen-(1) + 6,0 g (0,06 Mol) TAA in 50 ml THF lieferten mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 40 ml THF bei -40° 6,15 g (64%) 2.2-Dimethyl-3-pi-

+ BMS = Benzoylmethansulfochlorid

peridino-4-benzoyl-thietan-1.1-dioxid vom Schmp. 114-118° (ausMeOH).

$C_{17}H_{23}NO_3S$ (321,36)

Ber. C 63.53 H 7.21 N 4.36 O 14.93 S 9.96
Gef. C 63.23 H 7.21 N 4.12 O 15.30 S 10.06

Daneben wurden ca. 50 mg Benzoylmethansulfonsäure-piperidid vom Schmp. 101-103° (aus MeOH) isoliert.

$C_{13}H_{17}NO_3S$ (267,27)

Ber. C 58.42 H 6.41 N 5.24 O 17.96 S 11.97
Gef. C 57.67 H 6.20 N 4.81 O 18.22 S 11.97

(3) 1,25 g (0,01 Mol) 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) + 2,0 g (0,02 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 2,17 g (0,01 Mol) BMS in 30 ml THF bei -40° 1,45 g (47,3%) 2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-benzoyl-thietan-1.1-dioxid vom Schmp. 114° (aus MeOH) und 0,15 g (5,9%) Benzoylmethansulfonsäure-pyrrolidid vom Schmp. 101-103° (aus MeOH).

(4) 2,6 g (0,023 Mol) 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) + 3,5 g (0,035 Mol) TÄA in 40 ml Acetonitril lieferten mit 5 g (0,023 Mol) BMS in 30 ml CH_3CN bei -40° 3,88 g (55%) 2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-benzoyl-thietan-1.1-dioxid vom Schmp. 113,5-114,5° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{21}NO_3S$ (307,34)

Ber. C 62.52 H 6.88 N 4.56 O 15.62 S 10.41
Gef. C 62.55 H 6.87 N 4.39 O 16.21 S 10.17

2,4-DNPH des Aldehyds, [2-Formyl-propyl-(2)]-phenacyl-sulfon Schmp. 168-173°.

$C_{18}H_{18}N_4O_7S$ (434,42)

Ber. C 49.75 H 4.18 N 12.90 O 25.80 S 7.37
Gef. C 49.82 H 4.07 N 13.04 O 26.01 S 7.05

Bei der sauer-basischen Aufarbeitung von Ansatz (4) konnte eine schwerlösliche Substanz vom Schmp. 166-168° isoliert werden, die sich als 3-Hydroxy-4-benzoyl-2.2-dimethyl-thietan-1.1-dioxid herausstellte.

$C_{12}H_{14}O_4S$ (254.23)

Ber. C 56.69 H 5.55 O 25.18 S 12.59
Gef. C 56.12 H 5.76 O 25.47 S 11.75 (Cl 0.62)

(5) 5 g (0,03 Mol) Morpholino-cyclohexen + 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF ergeben mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -50° 8,3 g (79,5%) 1-Morpholino-6-(benzoylmethansulfon)-cyclohexen-(1) vom Schmp. 136-138° (MeOH).

$C_{18}H_{23}NO_4S$ (349,37)

Ber. C 61.88 H 6.64 N 4.01 O 18.32 S 9.16
Gef. C 61.55 H 6.60 N 3.91 O 18.53 S 9.15

2,4-DNPH des Ketons, (2-Oxo-cyclohexyl)-phenacyl-sulfon Schmp. 220°.

$C_{21}H_{20}N_4O_7S$ (472,46)

Ber. C 53.40 H 4.27 N 11.85 O 23.70 S 6.77
Gef. C 52.27 H 4.28 N 11.90 O 24.89 S 6.62

(6) Aus 3,49 g (0,01 Mol) 1-Morpholino-6-(benzoylmethansulfon)-cyclohexen-(1) + 2,0 g (0,02 Mol) TÄA in 60 ml THF erhielt man mit 2,17 g (0,01 Mol) BMS in 30 ml THF bei -40° 2,9 g (83%) Ausgangsprodukt zurück.

(7) Aus 4,4 g (0,023 Mol) N-Vinylcarbazol und 3,5 g (0,035 Mol) TÄA in 45 ml DMF wurden mit 5,0 g (0,023 Mol) BMS in 50 ml DMF bei -40° 3,9 g (89%) Ausgangsprodukt sowie einige mg Carbazol erhalten.

(8) Nach der Reaktion von 1,93 g (0,01 Mol) N-Vinylcarbazol und 4 g (0,04 Mol) TÄA in 60 ml THF mit 2,18 g (0,01 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° konnte ausschließlich Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

(9) 2,82 g (0,03 Mol) Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)) und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° 4,07 g (59%) Enolsulton-Salz + 1,4 g orangegelbes Öl, wahrscheinlich Triäthylammoniumsalz der Benzoylmethansulfonsäure.

(10) 4,65 g (0,03 Mol) 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) + 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF ergaben mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° 3,9 g rotes Öl unbekannter Zusammensetzung.

(11) 3,3 g (0,03 Mol) Vinylpyrrolidon und 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 40 ml THF bei -40° 1,0 g (11,3%) 1-Pyrrolidonyl-2-benzoylmethansulfon-äthylen (Acylierungsprodukt) vom Schmp. 140-143° (aus MeOH).

$C_{14}H_{15}NO_4S$ (293,27)

Ber.	C	57.33	H	5.16	N	4.78	O	21.81	S 10.91
Gef.	C	57.34	H	5.12	N	4.79	O	22.11	S 10.67

Mit der doppelten Menge TÄA erhielt man neben 2,54 g (37%) Enolsulton-Salz 0,63 g (7,2%) 6-Pyrrolidonyl-2-phenyl-5.6-dihydro-1.4-oxathiin-4.4-dioxid (Sechsring) vom Schmp. 141° (aus MeOH).

$C_{14}H_{15}NO_4S$ (293,27)

Ber.	C	57.33	H	5.16	N	4.78	O	21.81	S 10.91
Gef.	C	57.29	H	5.14	N	4.55	O	21.99	S 10.58

(12) 3,3 g (0,03 Mol) Vinylpyrrolidon und 3,87 g (0,03 Mol) ADA in 50 ml THF ergaben mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° 1,7 g (19,2%) Acylierungsprodukt, siehe (11).

(13) 2,52 g (0,03 Mol) Δ^2-Dihydropyran und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° 2,65 g (38%) Enolsulton-Salz, 0,79 g (10%) des Sechsringes 3-Phenyl-2.10-dioxa-5-thia-bicyclo-[4.4.0]-decen-(3)-4.4-dioxid+ vom Schmp. ca. 112-114° und 0,55 g (7%) des Acylierungsproduktes 3-Phenacylsulfon-5.6-dihydro-4H-pyran vom Schmp. 135,5-136° (MeOH).

Die Mischung aus Sechsring und Acylierungsprodukt konnte durch Behandeln des Rohprodukts mit kaltem CCl_4 getrennt werden; das Acylierungsprodukt blieb dabei ungelöst zurück.

$C_{13}H_{14}O_4S$ (266,24)

Ber.	C 58.64	H 5.30	O 24.04	S 12.02
Gef.	C 58.56	H 5.29	O 23.83	S 11.98

(14) 7,56 g (0,09 Mol) Δ^2-Dihydropyran und 9,0 g (0,09 Mol) TÄA in 100 ml THF ergaben mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 30 ml THF bei -35° 2,08 g (30%) Enolsulton-Salz, 1,52 g (19%) Acylierungsprodukt und einige mg Sechsring-sulfon, siehe (13).

(15) Aus 2,52 g (0,03 Mol) Δ^2-Dihydropyran in 100 ml TÄA als Lösungsmittel und 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF konnten bei -40° außer 1,4 g (20%) Enolsulton-Salz keine Umsetzungsprodukte des Dihydropyrans isoliert werden.

(16) 2,3 g (0,032 Mol) Äthylvinyläther und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 40 ml THF lieferten mit 7 g (0,032 Mol) BMS in 60 ml THF bei -70° 3,15 g (42%) Enolsulton-Salz, 2,0 g (24,6%) Sechsring und 0,2 g (2,5%) Acylierungsprodukt.

Das Rohprodukt aus Sechsring und Acylierungsprodukt wurde durch Extraktion mit kaltem CCl_4 getrennt, wobei das Acylierungsprodukt im Rückstand blieb.

Sechsring: 6-Äthoxy-2-phenyl-5.6-dihydro-1.4-oxathiin-4.4-dioxid, Schmp. 94-96°.

+ oder: 2-Phenyl-4a,6,7,8a-tetrahydro-5H-⟨pyrano-[2,3-b]-1.4-oxathiin⟩-4.4-dioxid

$C_{12}H_{14}O_4S$ (254,23)

Ber. C 56.69 H 5.55 O 25.17 S 12.59
Gef. C 56.69 H 5.56 O 24.73 S 12.53

Acylierungsprodukt: 1-Äthoxy-2-benzoylmethansulfon-äthylen, Schmp. 108-109°.

(17) 2,3 g (0,032 Mol) Äthylvinyläther + 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml Acetonitril ergaben mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml CH_3CN bei -40° 2,66 g (38,4%) Enolsulton-Salz und 0,57 g (7,5%) Acylierungsprodukt des Äthylvinyläthers, s. Versuch (16).

(18) 3,84 g (0,03 Mol) cis-1-Butoxy-buten-(1) und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 50 ml THF bei -40° 1,05 g (14,6%) Enolsulton-Salz und 5,8 g (62%) Umsetzungsprodukte des Vinyläthers als gelbes Öl, nach NMR-spektroskopischer Bestimmung bestehend aus 42,3% Sechsring (6-Butoxy-5-äthyl-1-phenyl-5.6-dihydro-1.4-oxathiin-4.4-dioxid) und 17% Acylierungsprodukt (1-Butoxy-2-[phenacylsulfon]-buten-1).

Das 2,4-DNPH von (1-Formyl-propyl)-phenacylsulfon vom Schmp. 165-170° (aus MeOH)

$C_{18}H_{18}N_4O_7S$ (434,42)

Ber. C 49.77 H 4.18 N 12,90 O 25.00 S 7.14
Gef. C 49.51 H 4.17 N 12.39 O 26.04 S 6.51

(19) Beim Zutropfen der Lösung von 3,0 g (0,03 Mol) Äthyl-isobutenyläther (1-Äthoxy-2-methyl-propen-(1)) und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 25 ml THF bei -70° zu 6,54 g (0,03 Mol) BMS in 80 ml THF erhielt man neben 1,0 g (14,3%) Enolsulton-Salz 3,58 g (42,3%) 6-Äthoxy-5.5-dimethyl-2-phenyl-5.6-dihydro-1.4-oxathiin-4.4-dioxid vom Schmp. 73-75° (aus MeOH/H_2O).

$C_{14}H_{18}O_4S$ (282,28)

Ber. C 59.56 H 6.43 O 22.67 S 11.34
Gef. C 59.60 H 6.52 O 22.65 S 11.34

(20) 3,44 g (0,04 Mol) 1-Methoxy-2-methyl-propen-(1) und 4,0 g (0,04 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 8,75 g (0,04 Mol) BMS in 60 ml THF bei -40° 6,0 g (51%) 6-Methoxy-5.5-dimethyl-2-phenyl-5.6-dihydro-1.4-oxathiin-4.4-dioxid vom Schmp. 115-118° (aus MeOH).

$C_{13}H_{16}O_4S$ (268,26)

Ber. C 58.20 H 6.01 O 23.86 S 11.93
Gef. C 58.27 H 5.99 O 24.66 S 11.67

(21) Aus 3,48 g (0,03 Mol) 1-Äthylmercapto-2-methyl-propen-(1) + 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 50 ml THF und 6,5 g (0,03 Mol) BMS in 30 ml THF erhielt man bei -40° 3,0 g (43,5%) Enolsulton-Salz, aber kein Umsetzungsprodukt des Thioäthers.

(22) 1,65 g (0,025 Mol) Cyclopentadien + 2,5 g (0,025 Mol) TÄA in 50 ml THF lieferten mit 5,5 g (0,025 Mol) BMS in 30 ml THF bei -40° 4,5 g braunes Öl, aus dem durch Extraktion mit Petroläther/Methanol 100 mg Sulfonat (VI) isoliert wurden. Kein Umsetzungsprodukt des Cyclopentadiens.

F. Umsetzungen von Mesylchlorid mit Trialkylaminen, Darstellung von Disulfen

1. FISCHER-Addukt+/TÄA mit Benzoylmethansulfochlorid in Tetrahydrofuran

0,02 Mol FISCHER-Addukt ($CH_3SO_2Cl \cdot N(CH_3)_3$) wurden in 100 ml THF bei -20° aufgeschlämmt und mit 2,0 g (0,02 Mol) TÄA versetzt. Zu dieser Mischung wurden im Verlauf von 45 Min. 4,35 g (0,02 Mol) BMS in 50 ml THF zugetropft. Nach 16-stdg. Rühren

---

+ : Zu 1,18 g (0,02 Mol) Trimethylamin in 50 ml Äther wurden bei -20° langsam 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid getropft, kurz nachgerührt, filtriert und der Niederschlag mit wenig Äther gewaschen.

und langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurden die Hydrochloride des Triäthyl- und Trimethylamins (2,6 g = 96%) abfiltriert und das fast farblose Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Als Rückstand blieb ein braungelbes, zähes Öl, das schwachen SO_2-Geruch zeigte. Dieses wurde mit Wasser ausgeschüttelt, der in Wasser unlösliche Rückstand in Methanol aufgenommen und das gebildete Kristallisat abgetrennt.

Ausbeute: 0,25 g (8%) 1.3-Dithietan-1.1,3.3-tetroxid (Disulfen).

2. FISCHER-Addukt/TÄA in THF

0,2 Mol FISCHER-Addukt und 20 g (0,2 Mol) TÄA wurden in 150 ml THF 60 Std. gerührt, wobei die Temperatur allmählich von -20° auf +20° erhöht wurde. Dann wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert (55 g weißes bis ockergelbes festes Produkt) und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt. Der ockergelbe Rückstand (1,3 g) wurde in Wasser aufgenommen, mit wenig verd. HCl angesäuert und Ungelöstes (0,15 g) abfiltriert. Der Filtrationsrückstand oben wurde in der selben Weise mit Wasser/verd. HCl behandelt, woraus 3,45 g Rohprodukt resultierten.

Die vereinigten Rohprodukte (3,6 g = 11,5% Disulfen) wurden mit Methanol gewaschen.

3. Mesylchlorid/TMA 1:4,5 in THF; 6 Std. Rückfluß

Zu einer Lösung von 5,6 g (0,09 Mol) TMA in 80 ml THF wurden bei -20° 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid in 30 ml THF getropft. Es wurde rasch aufgetaut und anschließend unter Rühren 6 Std. am Rückfluß gekocht, wobei der weiße Niederschlag fast augenblicklich sandfarben wurde. Dann wurde filtriert (Rückstand: wenig Trimethylammoniumsalz der Mesylmethansulfonsäure, identifiziert durch Spektrenvergleich), das klare Filtrat eingeengt, mit Wasser behandelt und das zurückbleibende, ockerbraune Disulfen abgenutscht.

Ausbeute: 350 mg (11,2%).

4. Mesylchlorid/TMA 1:2 in THF (Darstellung des Disulfens)

Zu der auf -20° gekühlten Vorlage von 2,36 g (0,04 Mol) TMA und 100 ml THF wurden innerhalb 1 Std. 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid, in 30 ml THF gelöst, gegeben. Die Lösung wurde unter langsamem Auftauen zwischen 48 und 90 Stdn. gerührt. Dann wurde die Mischung, die ab 0° von weiß nach ockergelb verfärbte, am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft, der feste Rückstand in verd. HCl aufgenommen, nach einigen Minuten das sehr feine, unlösliche Roh-Disulfen durch Filtration abgetrennt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: ca. 630 mg oder 18-20% 1.3-Dithietan-1.1,3.3-tetroxid (XIII), aus Dimethylformamid farblose, glänzende Plättchen, die sich ab 280° zersetzen.

$C_2H_4O_4S_2$ (156,17)

Ber. C 15.38 H 2.57 O 40.98 S 41.07
Gef. C 15.41 H 2.56 O 41.04 S 40.87

IR (KBr): 2830-2990 (CH), 1340 (SO_2 asymm.), 1200 und 1090 (SO_2 symm., gekoppelte Schwingungen), 860cm^{-1} (CS).

NMR in $[D_6]$-DMSO: τ = 3.58 (s, 4 Protonen)

5. Mesylchlorid/TMA 1:2 und Methyl-isobutenyläther in THF

Zu der auf -20° gekühlten Mischung aus 2,36 g (0,04 Mol) TMA und 100 ml THF wurden 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid in 30 ml THF getropft. Die Aufschlämmung wurde auf -40° gekühlt, mit 3,44 g (0,04 Mol) Methyl-isobutenyläther versetzt und während 90 Std. unter Rühren aufgetaut. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand (11g) mit Wasser behandelt, unlösliches abfiltriert und mit Methanol gewaschen: 100 mg (3,2%) fast weißes Disulfen.

Bei den Umsetzungen E 2. bis 5. konnten jeweils, insbesondere an Tropftrichter und Rührer, geringe Mengen an Mesylsulfentrimethylaminaddukt (XIV), das mit authentischem Material identisch war[12] festgestellt werden. 3,8% konnten in Form des Pyrrolidids (E 5a) isoliert werden.

5a) Umsetzung von E 4. mit Pyrrolidin

Ein in der selben Weise, wie unter E 4. angegeben, durchgeführter Ansatz wurde, nachdem das THF abdestilliert war, in absolutem Chloroform gelöst, mit 5 ml trockenem Pyrrolidin versetzt und 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äthanol/Wasser zur Kristallisation gebracht. Es wurden 150 mg (3,8%) N-(Methylsulfonmethansulfonyl)-pyrrolidin vom Schmp. 174-176° isoliert.

6. Mesylchlorid/TMA 1:2 in THF, Aufarbeitung zu Äthylen-episulfon

In die auf -40° gekühlte Vorlage von 3,5 ml (0,04 Mol) TMA in 50 ml abs. THF wurden innerhalb 45 Min. 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid in 30 ml THF zugetropft, anschließend die Mischung unter Rühren im Verlauf von 60 Std. auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum (30°) wurde der fast trockene, ockerweiße Rückstand mit 50 ml Chloroform versetzt und die Lösung in eine kleine Destillationsapparatur filtriert. Nachdem das Chloroform im Wasserstrahlvakuum entfernt war, wurde bei 0,05 mm Hg und 65° Badtemperatur destilliert, wobei einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit übergingen, die wahrscheinlich ein Gemisch von viel Mesylchlorid und wenig Äthylen-episulfon darstellte. Als Destillationsrückstand blieb ein festes, gelbweißes Produkt - teils Hydrochlorid, teils Produkte unbekannter Zusammensetzung.

7. Mesylchlorid/ADA 1:2, Umsetzung mit TMA (in THF)

Das aus der Umsetzung von 5,16 (0,04 Mol) ADA und 2,3 g (0,02 Mol) Mesylchlorid in THF (-20°) gebildete braungelbe Öl, das kein Disulfen enthielt, wurde in 100 ml THF gelöst, mit einem Überschuß an TMA versetzt und unter Rühren im

Verlauf von 60 Std. von -20° auf Raumtemperautr gebracht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb eine orangegelbe, feste Masse, die in Wasser vollständig löslich war. Es waren keine definierten Umsetzungsprodukte nachweisbar.

8. FISCHER-Addukt in Acetonitril

0,0 2 Mol FISCHER-Addukt ($CH_3SO_2Cl \cdot NMe_3$) wurden, in 100 ml CH_3CN gelöst, 48 Std. gerührt, wobei die Temperatur von -20° auf RT erhöht wurde. Die klare wasserhelle Lösung wurde bei 30° im Vakuum eingedampft, der weiße, kristalline Rückstand mit wenig wässrigem Methanol gewaschen. Nicht genau bestimmte, jedoch gute Ausbeuten an Trimethylammoniumsalz der Mesylmethansulfonsäure $CH_3SO_2CH_2SO_3^{\ominus}HNMe_3^{\oplus}$.

Das Rohprodukt wurde in Wasser gegeben, wobei 50 mg (5,3%) Mesyl-mesylmesylsulfen-Trimethylaminaddukt ungelöst blieben. Identifizierung durch Spektrenvergleich.

G. Reaktionen des Disulfens und Darstellung von Derivaten des Disulfens (XIII)

1. Mit TMA in Acetonitril

468 mg (0,003 Mol) Disulfen und 3 ml (0,034 Mol) TMA in 75 ml CH_3CN wurden 48 Std. bei Temperaturen zwischen -40° und +20° gerührt. Die farblose Lösung wurde eingedampft, wobei das gesamte eingesetzte Disulfen in unveränderter Form wiedergewonnen wurde.

2. Mit Pyrrolidin in DMSO

0,312 g (0,002 Mol) Disulfen wurden in 70 ml abs. DMSO gelöst und mit 0,5 g (0,007 Mol) trockenem Pyrrolidin versetzt. Nach

3-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde überschüssiges Pyrrolidin und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, wozu eine Badtemperatur von 90° nötig war. Der gelbweiße Rückstand erwies sich als unverändertes Disulfen.

3. Mit Kalilauge

Wenig Disulfen wurde in verd. Kalilauge gelöst, die Lösung eingeengt und das ausgefallene weiße, kristalline Produkt zweimal aus Methanol umkristallisiert. Praktisch quantitative Ausbeute an K-Salz der Mesylmethansulfonsäure, das auch durch Umsetzung von Mesylsulfen-Trimethylaminaddukt mit Kalilauge erhalten wurde.

$C_2H_5O_5S_2K$ (212,28)

Ber. C 11.31 H 2.37 S 30.21
Gef. C 11.29 H 2.41 S 28.13

4. Mit Brom in DMF

Die Lösung von Disulfen in Dimethylformamid wurde mit einigen Tropfen Pyridin und Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 30 Min. wurde die Mischung in Wasser gegossen und der entstandene weiße Niederschlag von 1.3-Dithietan-2.2,4.4-tetrabrom-1.1,3.3-tetroxid abfiltriert. Das Produkt vom Zersetzungspunkt 210° ließ sich nicht umkristallisieren.

$C_2Br_4O_4S_2$ (471,80)

Ber. C 5.09 Br 67.76 O 13.57 S 13.59
Gef. C 5.21 Br 68.17 O 13.63 S 13.75

Umsetzungen mit Chlor, Dimethylsulfat, Dimethylsulfat in Gegenwart von $Na(HCO_3)_2$, und mit Methyljodid, in der selben Weise durchgeführt, sind negativ verlaufen.

5. Mit Methyljodid/Natronlauge

a) Eine heterogene Mischung aus Disulfen und Methyljodid in Äthanol wurde in 4n-NaOH gegossen. Aus der wässrigen Lösung war kein Methylierungsprodukt des Disulfens zu isolieren.

b) Etwas Disulfen wurde in Dimethylformamid gelöst und mit einigen Tropfen Methyljodid versetzt. Die Mischung wurde in verd. Natronlauge gegossen, wobei sich ein weißer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung bildete.

6. Mit PCl_5, H_2SO_4 konz., HNO_3

Disulfen erwies sich als vollständig stabil gegenüber PCl_5, konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure, selbst gegen Nitriersäure - auch in der Hitze.

7. Mit D_2O in $[D_6]$-DMSO

Disulfen wurde in heißem $[D_6]$-DMSO gelöst, dann tropfenweise mit D_2O versetzt bis zur Trübung, kurz aufgekocht und die heiße Lösung in D_2O eingegossen, wobei das perdeuterierte Disulfen in weißen Kristallen ausfiel.

$C_2D_4O_4S_2$, 1.3-Dithietan-2.2,4.4-tetradeuterio-1.1,3.3-tetroxid
Zersetzung unter Braunfärbung ab 280°.

IR: 2270 und 2160 (CD), 1340 und 1140cm^{-1} (SO_2).

H. Substituierte Methansulfochloride

Umsetzungen von Äthansulfochlorid, β-Phenyläthansulfochlorid, Phenyl-methansulfochlorid, p-Nitrophenyl-methansulfochlorid und Chlormethansulfochlorid mit Trialkylaminen

1. Äthansulfochlorid mit TMA in THF

Zu 17,5 ml (0,2 Mol) TMA in 100 ml THF wurden bei -70° 12,8 g (0,1 Mol) Äthansulfochlorid in 50 ml THF zugetropft. Nach langsamem Auftauen (20 Std.) wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der feste Rückstand in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der getrockneten organischen Phase wurden 3 g eines orangegelben, dünnflüssigen Öls, das starken SO_2-Geruch aufwies, erhalten: Buten-(2)-episulfon .

Nach längerem Stehen und Zusatz von wenig Methanol kristallisierten 10-15 mg (0,2-0,5% d.Th.) 2.4-Dimethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid, das aus Methanol umkristallisiert wurde (Schmp. 210-212°, Zers.).

$C_4H_8O_4S_2$ (184,2)

Ber.	C	26.10	H	4.37	O	34.80	S 34.80
Gef.	C	25.99	H	4.20	O	34.77	S 34.77

Das flüssige Buten-(2)-episulfon (3g = 50%) wurde bei 70° pyrolisiert, das entstehende Buten-(2) in eine Lösung von Brom in Chloroform geleitet, die dabei entfärbt wurde unter Bildung von 2.3-Dibrom-butan. Identifizierung durch Spektrenvergleich.

Wurde ein in gleicher Weise durchgeführter Ansatz zunächst mit Brom in Chloroform und einigen Tropfen Pyridin versetzt, nach 20 Min. Wasser zugegeben und mehrmals ausgeschüttelt, dann bildete sich an der Trennschicht $H_2O/CHCl_3$ ein weißer Niederschlag, der auf dem Tonteller getrocknet wurde (ca.300 mg).

$C_3H_9NO_3S$ (139,2)

Ber.	C	25.7	H	7.2	N	10.0	O 34.3 S 22.9
Gef.	C	26.37	H	6.77	N	10.55	O 33.16 S 23.15

1a) Tetramethyldisulfen

2.4-Dimethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid wurde in Methanol gelöst, mit wenig Methyljodid versetzt und dann tropfenweise 2n-NaOH zugegeben. Sofortige Kristallisation von weißem 2.2,4.4-Tetramethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid vom Schmp. ca. 330° (Zers.). Im Massenspektrum erscheint der erwartete Massenpeak (212,2 = $C_6H_{12}O_4S_2$).

Ber. C 33.97 H 5.70
Gef. C 33.06 H 7.42 Rückstand 2,12 %.

b) Dimethyl-dibrom-disulfen

2.4-Dimethyl-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid, in Dimethylformamid gelöst, wurde mit einigen Tropfen Pyridin und Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 10-min. Stehen wurde in Wasser gegossen, wobei 2.4-Dimethyl-2.4-dibrom-1.3-dithietan-1.1,3.3-tetroxid als ockerbraunes Pulver ausfiel.

c) Dimethyl-dideutero-disulfen

Durch Eingießen einer Lösung von Dimethyl-disulfen in D_6-DMSO in D_2O. Feine, weiße Nadeln.

2. β-Phenyläthansulfochlorid mit TMA in THF

3,08 g (0,015 Mol) β-Phenyläthansulfochlorid in 30 ml THF wurden in die Lösung von 2,6 ml (0,03 Mol) TMA in 50 ml THF bei -70° getropft. Unter 90-stdg. Rühren wurde auf 20° aufgetaut, dann das THF am Rotationsverdampfer entfernt und der feste Rückstand mit Wasser versetzt. Es konnten 860 mg (34%) wasserunlösliches 1,2-Dibenzyl-äthylen-episulfon vom Schmp. 35° isoliert werden.

1.2-Dibenzyläthylenepisulfon wurde bei 70-100° pyrolisiert, wobei unter starker SO_2-Entwicklung 1.4-Diphenyl-buten-(2) gebildet wurde. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 43-45°.

$C_{16}H_{16}$ (208,29)
Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.45 H 7.55

1.4-Diphenyl-buten-(2) geht mit Brom in wässriger Lösung in 1.4-Diphenyl-2.3-dibrombutan vom Schmp. 83-85° über.

3. Phenylmethansulfochlorid mit TMA in THF

Die Lösung von 3,83 g (0,02 Mol) Phenylmethansulfochlorid in 30 ml THF wurde bei -60° zur Lösung von 3,5 ml (0,04 Mol) TMA in 50 ml THF getropft, das Reaktionsgemisch binnen 28 Std. auf -20° gebracht, mit weiteren 3,0 ml TMA versetzt und innerhalb 60 Std. auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und das ockerfarbene Kristallisat abfiltriert.

Ausbeute: 1,3 g (64%) trans-Stilben; Identifizierung durch Spektrenvergleich.

4. p-Nitro-phenylmethansulfochlorid

Wie 3., mit 4,74 g (0,02 Mol) p-Nitro-phenylmethansulfochlorid.

Ausbeute: 2,5 g (43%) gelbes p,p'-Dinitro-trans-stilben.

5. Chlormethansulfochlorid mit TMA in THF

Bei -70° wurden 3,0 g (0,02 Mol) Chlormesylchlorid, mit 30 ml THF verdünnt, zur Mischung von 3,5 ml (0,04 Mol) TMA und 50 ml THF getropft und im Verlauf von 90 Std. auf Raumtemperatur gebracht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieben 4,6 g fester, sandfarbener Rückstand, der deutlich SO_2 abspaltete. Der in Wasser unlösliche Anteil wurde durch Filtration abgetrennt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1,5 g ockerweißes "Addukt 57" vom Schmp. 120-124°, aus Acetonitril umkristallisiert weiße Kristalle vom Schmp. 125-128° (Zers.).

$C_5H_{11}NCl_2O_4S_2$ (284,20)

Ber.	C	21.13	H	3.90	N	4.93	Cl	24.95	O 22.55 S 22.56
Gef.	C	21.60	H	3.75	N	4.96	Cl	24.59	O 22.67 S 21.86

a) Chlormethansulfochlorid/TMA in THF in Gegenwart von 1-Morpholino-2-methyl-propen-(1)

Vorgelegt: 1,41 g (0,01 Mol) Enamin und 1,75 ml (0,02 Mol) TMA in 50 ml THF. Zugetropft wurden 1,5 g (0,01 Mol) Chlormesylchlorid in 20 ml THF bei -40°. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Wasser behandelt und das unlösliche, klebrige Produkt mit Methanol zur Kristallisation gebracht.
Ausbeute: 0,4 g (16%) 3-Morpholino-4-chlor-2.2-dimethyl-thietan-1.1-dioxid vom Schmp. 155-157°.

$C_9H_{16}ClNO_3S$ (253,74)

Ber.	C	42.60	H	6.36	Cl	13.97	N	5.52	O 18.92	S	12.63
Gef.	C	42.41	H	6.44	Cl	13.88	N	5.34	O 19.65	S	12.72

b) Chlormethansulfochlorid/TMA in THF in Gegenwart von Äthylvinyläther

Wie 5a), mit 0,74 g (0,01 Mol) Äthylvinyläther. Die Aufarbeitung ergab 0,75 g "Addukt 57", jedoch kein Umsetzungsprodukt des Vinyläthers.

c) Chlormethansulfochlorid/TMA in THF in Gegenwart von Morpholin

1,5 g (0,01 Mol) Chlormesylchlorid in 20 ml THF wurden bei -10° zu einer Mischung von 1,75 ml (0,02 Mol) TMA und 0,91 g (0,01 Mol) Morpholin gegeben. Nachreaktion: 22 Std.
Ausbeute: 1,0 g (50%) Chlormethansulfonsäure-morpholid vom Schmp. 70-71,5° (aus Methanol).

$C_5H_{10}ClNO_3S$ (199,66)

Ber.	C	30.07	H	5.05	Cl	17.76	N	7.02	O 24.04	S	16.06
Gef.	C	30.13	H	4.99	Cl	17.61	N	7.19	O 24.19	S	16.06

d) Umsetzung von "Addukt 57" mit Morpholin

1 g "Addukt 57" wurde in trockenem Acetonitril (oder THF) gelöst, mit Morpholin versetzt und 1 Std. am Rückfluß gekocht wobei Gelbfärbung und Trimethylamin-Entwicklung zu

beobachten war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 0,5 g Chlormethansulfon-methansulfonsäure-morpholid vom Schmp. 155-157° (aus Methanol).

$C_6H_{12}ClNO_5S_2$ (277,76)

Ber.	C	25.94	H	4.35	Cl	12.76	N	5.04	O 28.80 S 23.08
Gef.	C	26.09	H	4.05	Cl	12.79	N	5.00	O 28.27 S 22.75

e) Umsetzung von "Addukt 57" mit 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1)

Die Lösung von 100 mg Addukt und einigen Tropfen des Enamins in 100 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach wenigen Minuten war eine kräftige Gelbfärbung zu beobachten, nach 16 Std. war die Lösung dunkelorange. Nach Abdestillieren des Benzols verblieb ein rotbraunes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

f) Chlormethansulfochlorid mit TMA in Toluol

Wie 5. Wesentlich schlechtere, nicht genau bestimmte Ausbeute an "Addukt 57"; braun gefärbtes Rohprodukt.

g) Chlormethansulfochlorid mit TMA in CH_3CN

Vorlage: 1,75 ml (0,02 Mol) TMA in 50 ml CH_3CN. Zugetropft: 1,5 g (0,01 Mol) Chlormesylchlorid in 20 ml CH_3CN bei -40°. Die zunächst klare, wasserhelle Lösung zeigte bei RT nach 6 Std. eine schwache weiße Trübung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der fast weiße Rückstand (2,8 g) in Wasser gelöst, worauf 0,2 g "Addukt 57" zurückblieben.

h) Chlormethansulfochlorid mit TÄA in THF

Wie 5., mit 4,0 g (0,04 Mol) TÄA, 3,0 g (0,02 Mol) Chlormesylchlorid. Das trockene, ockergelbe Rohprodukt (5,5 g) löste sich mit brauner Farbe vollständig in Wasser.

VI. Literaturverzeichnis

1) H. ADKINS u. Q.E. THOMPSON, J.Amer.chem.Soc. 71,2242(1949).
2) H. ADOLPH, Dissertation, Univ. Tübingen, 1959.
3) F. ARNDT u. C. MARTIUS, Liebigs Ann.Chem. 499, 265(1932); Houben-Weyl 10/4, S. 644.
4) Z. ARNOLD u. A. HOLY, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, (8), 2040(1963); C.A. 59, 13802 d(1963).
5) G.M. ATKINS,jr., u. E.M. BURGESS, J.Amer.chem.Soc. 89, 2502(1967).
6) P. BAUMGARTEN, Chem.Ber. 59,1981(1926).
7) P. BAUMGARTEN, Chem.Ber. 62, 821(1929).
8) F. BEILSTEIN u. E. WIEGAND, Chem.Ber. 16,1267(1883).
9) I.J. BOROWITZ, J.Amer.chem.Soc. 86,1146(1964).
10) D. BORRMANN u. R. WEGLER, Chem.Ber. 99,1245(1966).
11) H. BÖHME u. H. BEUTLER, Chem.Ber. 89,1464(1956).
12) D. BÜCHER, Dissertation, Univ. Tübingen, 1968.
13) L.A. CARPINO u. L.V. McADAMS III, J.Amer.chem.Soc. 87, 5804(1965).
14) A. u. C. COMBES, Bull.soc.chim.France 3, 7, 778(1892).
15) D.C. DITTMER u. F.A.DAVIS, J.org.Chemistry 29,3131(1964).
16) I.B. DOUGLASS, V.G. SIMPSON u. A.K. SAWYER, J.org.Chem. 14, 272(1949).
17) J.L.E. ERICKSON u. M.Z. MOSKOW, J.org.Chem. 23, 670(1958).
18) E.B. EVANS, E.E. MABBOTT u. E.E. TURNER, J.chem.Soc. 1927, 1162.
19) K.FISCHER, Dissertation, Univ. Tübingen, 1965
20) I. FLEMING u. M.H. KARGER, J.chem.Soc. C 1967, 226.
21) E. FROMM u. J. FLASCHEN, Liebigs Ann.Chem. 394, 310(1962).
22) R. FUSCO, S. ROSSI u. S.MAIORANA, Chim. e Ind.(Milano) 44, 873(1962).
23) R. FUSCO, S. ROSSI u. S. MAIORANA, Chim. e Ind.(Milano) 45, 564(1963).
24) R. FUSCO, S. ROSSI, S. MAIORANA u. G. PAGANI, Gazz.chim. ital. 95, 774(1965).
25) W.L. HALL, J.org.Chem. 31,2672(1966).
26) R.H. HASEK, R.H. MEEN u. J.C. MARTIN, J.org.Chem. 30, 1495(1965).

27) R.H.HASEK, P.G. GOTT, R.H. MEEN u. J.C. MARTIN, J.org.Chem. 28,2496(1963).
28) T. HASSELSTRÖM u. D. HEDMAN, Ann.Acad.Sci.Fennicae Ser. A 30, Nr. 12, 3-9(1930); Chem.Zbl. 1931 II, 1412.
29) M.E. HERR u. F.W. HEYL, J.Amer.chem.Soc. 74,3627(1952).
30) G. HESSE u. S. MAJMUDAR, Chem.Ber. 93,1129(1960).
31) G. HESSE u. E. REICHOLD, Chem.Ber. 90,2101(1957).
32) G. HESSE, E. REICHOLD u. S. MAJMUDAR, Chem.Ber. 90,2106(1957).
33) R. HUISGEN u. P. OTTO, J.Amer.chem.Soc. 90,5342(1968).
34) J. IDE u. Y. YURA, Tetrahedron Letters 1968,3491.
35) H.H. INHOFFEN, R. JONAS, H. KRÖSCHE u. U. EDER, Liebigs Ann.Chem. 694, 19(1966).
36) J. JENTZSCH, J. FABIAN u. R. MAYER, Chem.Ber. 95,1764(1962).
37) B. JOHNSON u. J.A. AMBLER, J.Amer.chem.Soc. 36, 381(1914).
38) T.B. JOHNSON u. I.B. DOUGLASS, J.Amer.chem.Soc. 61,2548(1939).
39) A.R. KATRITZKI, R. MAYER, J. MORGENSTERN u. M.J. SEWELL, J.chem.Soc.(London) 1965, 5956.
40) J.F.KING u. T.DURST, Tetrahedron Letters 1963, 585.
41) J.F. KING u. T. DURST, J.Amer.chem.Soc. 85,2676(1963).
42) J.F. KING u. T. DURST, J.Amer.chem.Soc. 86, 287(1964).
43) J.F. KING u. T. DURST, J.Amer.chem.Soc. 87,5684(1965).
44) J.F.KING u. T. DURST, Canad.J.Chem. 44, 819(1966).
45) J.F. KING, K. PIERS, D.J.H. SMITH, C.L. McINTOSH u. P. DEMAYO, Chem.Comm. 1969, 31.
46) M. KLEEMANN, Dissertation, Univ. Tübingen, 1964.
47) M.E. KUEHNE u. P.J. SHEERAN, J.org.Chem. 33,4406(1968).
48) N.J. LEONHARD u. J.A. ADAMCIK, J.Amer.chem.Soc. 81, 595(1959).
49) A. LOCHER u. H.E. FIERZ, Helv.chim.Acta 10, 642(1927).
50) S.MÄCHTLE, Dissertation, Univ. Tübingen, 1969.
51) S. MAYER u. J. JENTZSCH, Angew.Chem. 74, 292(1962).
52) N.P. NEUREITER, J.Amer.chem.Soc. 88, 558(1966).
53) N.P. NEUREITER u. F.G. BORDWELL, J.Amer.chem.Soc. 85, 1209(1963).
54) H. NOZAKI, M. TAKAKU, Y. HAYASI u. K. KONDO, Tetrahedron 24,6563(1968).
55) S. OAE u. R. KIRITANI, Bull.chem.Soc.Japan 38,1543(1965).
56) G. OPITZ u. H. ADOLPH, Angew.Chem. 74, 77(1962); Angew.Chem.internat.Edit. I, 113(1962).
57) G. OPITZ u. D. BÜCHER, Tetrahedron Letters 1966,5263.

58) G. OPITZ, M. KLEEMANN, D. BÜCHER, G. WALZ u. K. RIETH, Angew.Chem. 78, 604(1966); Angew.Chem.internat.Edit. 5, 594(1966).
59) G. OPITZ u. K. RIETH, Tetrahedron Letters 1965,3977.
60) G. OPITZ, K. RIETH u. G. WALZ, Tetrahedron Letters 1966,5269
61) G. OPITZ u. H. SCHEMPP, Liebigs Ann.Chem. 684, 103(1965).
62) G. OPITZ u. H. SCHEMPP, Z.Naturforsch. 19b, 78(1964).
63) G. OPITZ, H. SCHEMPP u. H. ADOLPH, Liebigs Ann.Chem. 684, 92(1965).
64) G. OPITZ u. F. SCHWEINSBERG, Angew.Chem. 77, 811(1965).
65) G. OPITZ u. E. TEMPEL, Angew.Chem. 76, 921(1964); Angew. Chem.internat.Edit. 3, 754(1964).
66) G. PAGANI, Gazz.chim.ital. 97,1518(1967).
67) L.A. PAQUETTE, J.org.Chem. 29,2851(1964).
68) L.A. PAQUETTE, J.org.Chem. 29,2854(1964).
69) L.A. PAQUETTE, J.org.Chem. 30, 629(1965).
70) L.A. PAQUETTE u. M. ROSEN, Tetrahedron Letters 1966, 311.
71) L.A. PAQUETTE, M. ROSEN u. H. STUCKI, J.org.Chem. 33, 3020(1968).
72) L.A. PAQUETTE u. L.S. WITTENBROOK, Chem.Commun. 1966, 471.
73) L.A. PAQUETTE u. L.S. WITTENBROOK, J.Amer.chem.Soc. 90, 6738(1968).
74) L. RAMBERG u. B. BACKLUND, Ark.Kem., Mineralog.Geol., Ser. A 13, 1(1940); C.A. 34,4725(1940).
75) E. REICHOLD, Dissertation, Univ. Erlangen, 1955.
76) K. RIETH, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1966.
77) M.H. ROSEN, Tetrahedron Letters 1969, 647.
78) I. SATATY, J.org.Chem. 34, 250(1969).
79) J. SAUER, Angew.Chem. 78, 239(1966); Angew.Chem.internat. Edit. 5, 211(1966).
80) F. SCHWEINSBERG, Dissertation, Univ. Tübingen, 1968.
81) H. STAUDINGER u. PFENNINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 49,1941(19
82) G. STEPHAN, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1967.
83) G. STORK u. I.J. BOROWITZ, J.Amer.chem.Soc. 84, 313(1962).
84) J. STRATING, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 83, 94(1964).
85) N. TOKURA, T. NAGAI u. S. MATSUMURA, J.org.Chem. 31, 349(19
86) W.E. TRUCE, D.J. ABRAHAM u. P.S. RADHAKRISHNAMURTI, Tetrahedron Letters 1963,1051.
87) W.E. TRUCE, R.H. BAVRY u. P.S. BAILEY, Tetrahedron Letters, 1968,5651.

88) W.E. TRUCE, J.J. BREITER, D.J. ABRAHAM u. J.R. NORELL, J.Amer.chem.Soc. 84,3030(1962).
89) W.E. TRUCE u. R.W. CAMPELL, J.Amer.Chem.Soc. 88,3599(1966).
90) W.E. TRUCE, R.W. CAMPELL U. J.R. NORELL, J.Amer.chem.Soc. 86, 288(1964).
91) W.E. TRUCE U. J.R. NORELL, J.Amer.chem.Soc. 85,3231(1963).
92) W.E.TRUCE, J.R. NORELL, J.E. RICHMAN u. J.P. WALSH, Tetrahedron Letters 1963,1677.
93) W.E. TRUCE u. P.N. SON, J.org.Chem. 30, 71(1965).
94) W.E. TRUCE u. C.W. VRIESEN, J.Amer.chem.Soc. 75,2525(1953).
95) L. v.VARGHA u. E. KOVÁCS, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 794(1942).
96) T.J. WALLACE, Quart.Rev.(Chem.Soc., London) 20, 67(1966).
97) G.WALZ, Dissertation, Univ. Tübingen, 1968.
98) E. WELEKIND u. D. SCHENK, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 198(1911).
99) J.N. WELLS U. F.S. ABBOTT, J.med.Chem. 9, 489(1966).
100) T. ZINCKE u. R. BRUNE, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 902(1908).
101) B. ZWANENBURG, L. THIJS u. J. STRATING, Rec.trav.chim. Pays-Bas 86, 577(1967).
102) Houben-Weyl, IX, 737.

Lebenslauf

Am 19. Februar 1939 wurde ich, Hans-Rudolf Mohl, als Sohn des Chemikers Dr. Hugo Mohl und seiner Ehefrau Elise, geb. Vigel, in Gleiwitz (Oberschlesien) geboren.

Nach der Flucht im Januar 1945 fanden wir in Dußlingen, Krs. Tübingen, eine neue Heimat. Hier wurde ich im September 1945 in die Volksschule aufgenommen, die ich vier Jahre besuchte, dann trat ich ins Kepler-Gymnasium in Tübingen ein, wo ich im Februar 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1958 begann ich mit dem Studium an der Universität Tübingen, zunächst ein Semester Physik, dann Chemie. Das Diplom-Vorexamen legte ich im Mai 1962, die theoretische Diplom-Hauptprüfung im Dezember 1965 ab.

Von Februar 1966 bis September 1969 führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Opitz die Diplom- und Doktorarbeit durch.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

in Chemie: E. Bayer, K. Brodersen, W. Bues, M. Hanack, H. Hellmann, G. Kortüm, H. Mauser, Eu. Müller, G. Opitz und W. Rüdorff.

in Physik und Mathematik: H. Kneser, H. Krüger, G. Mack, G. Möllenstedt, R. Mühleisen und W. Schweizer.

in Botanik: P. Filzer, A. Grahle, K. Mägdefrau, L. Bauer und H. Mohr.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681